Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

156. BAND, 1. HEFT

MIT 17 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 5. APRIL 1957)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1957

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die „**Zeitschrift für analytische Chemie**" erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28/30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 156 **Inhaltsverzeichnis** Heft 1

Originalabhandlungen Seite

Chatterji, A. C., and **U. Chandra,** Lorentz-Lorenz Expression as a New Analytical Constant for Fats (Ghee) and Oils. Part II. Ghee. With 1 Figure in the text 1

Chatterji, A. C., and **H. Bhagwan,** Studies on Paper Chromatography. II. Rhythmicity on Impregnated Filter Papers. With 4 Figures in the text 7

Yamaguchi, Sh., Über eine Methode zur qualitativen Analyse von Al_2O_3-ThO_2-Gemischen mit Hilfe von Röntgenstrahlenmikroskopie und Elektronenbeugung. Mit 2 Textabbildungen 16

Ray, A. K., Use of Biguanide Sulphate as a Reagent. With 4 Figures in the text 18

Flaschka, H., und **F. Sadek,** Die Titerkonstanz stark verdünnter Äthylendiamintetraacetat-Maßlösungen. Mit 2 Textabbildungen 23

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

156. BAND

MIT 75 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1957

Alle Rechte vorbehalten
Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages
ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus
auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen
Springer-Verlag Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften

Inhalt des 156. Bandes

Originalabhandlungen

Seite

Blasius, E., und **A. Czekay,** Papierchromatographische und papierelektrophoretische Untersuchung und Trennung von Anionenverbindungen der Systeme Molybdän-Wolfram, Niob-Tantal und Silicat-Phosphat. Mit 4 Textabbildungen 81

Castiglioni, A., Komplexometrische Pyridinbestimmung 426

Chatterji, A. C., and **H. Bhagwan,** Studies on Paper Chromatography. II. Rhythmicity on Impregnated Filter Papers. With 4 Figures in the text 7

Chatterji, A. C., and **U. Chandra,** Lorentz-Lorenz Expression as a New Analytical Constant for Fats (Ghee) and Oils. Part II. Ghee. With 1 Figure in the text 1

Deshmukh, G. S., and **M. G. Bapat,** Oxidative Determination of Thiosulphate by Alkaline Ferricyanide Using Osmium Tetroxide as a Catalyst . . . 105

Deshmukh, G. S., and **M. G. Bapat,** Study of Acid and Reductant Functions of Hydrazine Sulphate by Iodate-Iodide Mixture 269

Deshmukh, G. S., and **M. G. Bapat,** Oxidation of Selenite by Alkaline Ferricyanide Using Osmium Tetroxide as a Catalyst 273

Deshmukh, G. S., and **M. G. Bapat,** Determination of Thiourea and its Methyl Derivatives by Hypoiodite Oxidation, and Iodine Monochloride End Point; Iodine Bromide EndPoint in the Titration of Thiourea with Iodate 276

Flaschka, H., und **M. F. Barakat,** Über die Verwendung komplexchemischer Verdrängungsreaktionen bei polarographischen Analysen. II. Die amperometrische Titration von Thorium. Mit 1 Textabbildung 321

Flaschka, H., und **S. Khalafallah,** Zur Theorie der visuellen Endpunktsbestimmung bei komplexometrischen Titrationen. Mit 5 Textabbildungen 401

Flaschka, H., S. Khalafallah und **F. Sadek,** Über die Verwendung komplexchemischer Verdrängungsreaktionen bei polarographischen Analysen. I. Theorie und Bestimmung von Thorium in reinen Lösungen. Mit 5 Textabbildungen 169

Flaschka, H., und **F. Sadek,** Die Titerkonstanz stark verdünnter Äthylendiamin-tetraacetat-Maßlösungen. Mit 2 Textabbildungen 23

Geilmann, W., und **R. Neeb,** Die Abtrennung geringster Mengen von Osmium und Ruthenium durch Destillation. Beiträge zur analytischen Chemie der Platinmetalle. V. Mit 1 Textabbildung 411

Geilmann, W., und **R. Neeb,** Die Trennung von Osmium und Ruthenium durch Extraktion der Diphenylthioharnstoff- und der Tetraphenylarsoniumverbindungen. Beiträge zur analytischen Chemie der Platinmetalle. VI 420

Larrabee, G. B., and **R. P. Graham,** Determination of Thorium in Magnesium Alloys that Contain Zirconium. With 1 Figure in the text 258

Majumdar, A. K., and **M. M. Chakrabartty,** Bismuthiol II as an Analytical Reagent. Part VIII. Volumetric Determination of Bismuth and Palladium 103

Majumdar, A. K., and **B. R. Singh,** Bismuthiol as an Analytical Reagent. Part IX. Determination of Lead and Silver Volumetrically 265

Mukerjee, H. G., Electro-Migration on Paper in the Separation of Ions. Part IV 184

Mukerjee, H. G., Electro-Migration on Paper in the Separation of Ions. Part V 189

Seite

Mutschin, A., und **K. Maennchen,** Beiträge zur Kenntnis der Ultrarot-Absorptionsspektren verschiedener Phosphorverbindungen. 1. Mitteilung: Alkaliorthophosphate. Mit 5 Textabbildungen 241

Patzak, R., und **G. Doppler,** Die Bestimmung von Chrom, Eisen und Aluminium mit Äthylendiamintetraacetat bei gleichzeitiger Anwesenheit aller drei Kationen. Mit 2 Textabbildungen 248

Pungor, E., und **Hollós E. Rokosinyi,** Mechanismus der Adsorptionsindikation des Metanilgelbs. Mit 6 Textabbildungen 161

Rao, G. Gopala, and **P. Jagan Mohan,** Induced Reactions in Cerimetry. Part III. With Iron(II) as Inductor 428

Rao, G. Gopala, P. Jagan Mohan and **M. N. Sastri,** Induced Reactions in Cerimetry. Part II. With Iron(II) as Inductor 336

Rao, K. Bhaskara, H. S. Gowda and **G. Gopala Rao,** Vanadametry-Estimation of Arsenite — Use of Iodine Monochloride and Osmium Tetroxide as Catalysts 180

Rao, V. Pandu Ranga, and **G. Gopala Rao,** A New Spot Test for Vanadium(V) 100

Ray, A. K., Use of Biguanide Sulphate as a Reagent. With 4 Figures in the text 18

Scharrer, K., und **G. K. Judel,** Ein spektrochemisches Analysenverfahren zur quantitativen Bestimmung von Spurenelementen in Böden, Düngemitteln und biologischem Material. Mit 2 Textabbildungen 340

Szekeres, L., und **E. Bakács-Polgár,** Die Bestimmung von Alkalihydroxyden neben Alkalicarbonaten nach der Fällungsmethode 194

Tomic, E., und **H. Khalifa,** Photometrische Bestimmung von Thorium mit Indooxin. Mit 4 Textabbildungen 326

Wallraf, M., Gerät zur optischen Endpunktsbestimmung bei der Calcium- und Magnesium-Titration mit Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA). Mit 3 Textabbildungen 332

Winter, E., Indicator für die Kohlendioxydsättigung von Kalilauge . . . 281

Yamaguchi, Sh., Über eine Methode zur qualitativen Analyse von Al_2O_3-ThO_2-Gemischen mit Hilfe von Röntgenstrahlenmikroskopie und Elektronenbeugung. Mit 2 Textabbildungen 16

Yamaguchi, Sh., Verwendung des Absorptionseffektes der Elektronen- und Röntgenstrahlen zur qualitativen und quantitativen Analyse. Mit 3 Textabbildungen 109

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur (Schweizerischer Chemiker-Verband, Zürich) 29

Spektralanalyse (E. C. Mills und S. E. Hermon; S. L. Mandel'stam, N. N. Semenov und Z. M. Turovceva; A. N. Zajdel', N. I. Kalitejevskij, L. V. Lipis, M. P. Čajka und Ju. I. Beljaev; S. L. Mandel'stam u. Mitarb.; Y. Uzumasa, S. Hikime und H. Yoshida; P. L. Work und A. L. Juliard) 29

Genauigkeit spektrophotometrischer Analysen von Zweikomponentensystemen (J. Świętosławska; J. Świętosławska) 31

Chemische Analyse mit Röntgenstrahlen (W. Parrish und A. Engström; A. Engström und W. Parrish) 32

Papierchromatographie (P. Y. Gaitonde und J. W. Airan; C. Bergamini und A. Rovai; G. G. Blake; B. Erdem; B. Erdem; B. Erdem; P. Harris und F. W. Lindley) 34

Gaschromatographie (H. Röck; J. G. Keppler, J. A. Schols und G. Dijkstra; G. Dijkstra, J. G. Keppler und J. A. Schols; V. T. Brooks und G. A. Collins; N. H. Ray) 36

Seite

Beweglichkeit organischer Ionen in der Papierelektrophorese (J. T. Edward; J. Miller, W. F. Pickering und F. L. Ward; M. Lederer und F. L. Ward) . 37
Elektrochemische Analysenmethoden (D. Bézier) 37
Konduktometrische und photometrische Titrationen (E. Grunwald; F. Spillner) 38
Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Elektroanalyse (V. A. Karnickij; S. V. Gorbačev und E. P. Starostenko) 38
Polarographie (H. Berg; P. Corbusier und L. Gierst; M. T. Kelley und D. J. Fisher; L. Stanton; M. T. Kelley und H. Miller; J. V. A. Novák). Mit 3 Textabbildungen 38
Fortschritte auf dem Gebiet der amperometrischen Titrationen (N. Konopik; N. Konopik) 41
Massenspektrometrie (J. D. Waldron; J. G. Gorman, E. J. Jones und J. A. Hipple; A. MacDonald und R. I. Reed; S. H. Hastings, B. H. Johnson und H. E. Lumpkin; F. H. Field und S. H. Hastings) 41
Radiochemische Analyse durch Gammastrahlen-Spektroskopie (D. H. Peirson) 42
Untersuchung radioaktiver Stoffe (F. W. Dykes, R. D. Fletcher, E. H. Turk, J. E. Rein und R. C. Shank; K. V. Troickij; S. Nakano; E. R. Tompkins, J. X. Khym und W. E. Cohn; K. Kimura, N. Ikeda und K. Yoshihara; D. N. Hume; P. C. Stevenson u. Mitarb.; E. Odeblad und S. Odeblad; A. J. Fudge und J. L. Woodhead) 43
Zersetzung von Peroxyd in wäßrigen Uranylsulfatlösungen (G. M. Watson, M. D. Silverman und H. F. McDuffie) 45
Gasometrische Titrationen (O. R. Gottlieb; O. R. Gottlieb) 45
Literatur (W. Fresenius und G. Jander; W. Fresenius und G. Jander; C. J. van Nieuwenburg und J. W. L. van Ligten; C. R. N. Strouts, J. H. Gilfillan und H. N. Wilson; M. Goehring; L. Meites; E. H. Riesenfeld; XIV. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie, Zürich) 112
Ultraviolettabsorption wäßriger, durch Papierfilter filtrierter Lösungen (D. J. Miller) 115
Ultrarotspektralanalyse (U. Schiedt und M. Stimson; B. Bak und D. Christensen; H. Brockmann und H. Musso; R. H. Pierson, A. N. Fletcher und E. St. Clair Gantz; W. J. Potts jr. und N. Wright; A. W. Worting, R. F. Wall und T. L. Zinn) 115
Säulenchromatographie (N. Grubhofer und W. Lwowski; W. H. Stein und S. Moore; K. A. Piez; T. K. Lakshmanan und S. Lieberman) 118
Qualitative gaschromatographische Analyse unter Verwendung von zwei Säulen verschiedener Charakteristiken (A. T. James; A. T. James und A. J. P. Martin; J. S. Lewis, H. W. Patton und W. I. Kaye) 119
Trennung von Gasen durch Gasadsorptionschromatographie (S. A. Greene, M. L. Moberg und E. M. Wilson) 119
Papierchromatographie (W. Matthias; W. Matthias). Mit 1 Textabbildung . . 120
Elektrophorese (W. Bockemüller und A. Oerter; G. Klatskin, O. M. Reinmuth und W. Barnes; W. P. Jencks, M. R. Jetton und E. L. Durrum; F. G. Williams, E. G. Pickles und E. L. Durrum). Mit 1 Textabbildung . . 120
Konduktometrische Titrationen organischer Basen mit Bortribromid in aprotischen Lösungsmitteln (M. C. Henry, J. F. Hazel und W. M. McNabb) . . 121
Hochfrequenztitrationen (M. Oosting; K. Anderson, E. S. Bettis und D. Revinson; W. J. Blaedel und H. V. Malmstadt; R. Hara und Ph. W. West) . . 121
Puffergemische für p_H-Werte zwischen 7 und 13 (R. G. Bates und V. E. Bower) 122
Heutiger Stand der p_H-Kontrolle und p_H-Regulierung (L. I. Belenkij) 122
Automatische photometrische Titrationen (T. L. Marple und D. N. Hume) . . 122
Neue Flurescenzindicatoren für Neutralisationstitrationen (A. Okáč und J. Horák; H. Pechmann und J. B. Cohen; A. Michael; O. Doebner) . . . 123
Endpunktserkennung von jodometrischen Titrationen (J. H. Bradbury; B. D. Sully) 123
Anwendbarkeit von Uran(IV)-lösung als Maßflüssigkeit (I. M. Issa und I. M. el Sherif; R. Belcher, D. Gibbons und T. S. West; I. M. Issa und I. M. el Sherif) 124
Redoxtitrationen mit Eisen(II)-äthylendiaminsulfat als Maßlösung (B. Singh und Mitarb.; B. Singh und S. Singh) 125

Seite

Anwendung organischer Mitfällungsmittel bei der Untersuchung sehr verdünnter Lösungen (V. I. Kuznecov und G. V. Mjasoedova) 125
Bestimmung von Metallen in Form der Oxalate (M. Ishibashi und T. Matsumoto) 126
Untersuchung des Bariumsulfat enthaltenden, unlöslichen Rückstandes im Gang der qualitativen Analyse (G. I. Barannikov) 126
Wasserbestimmung nach Karl Fischer (A. Johansson; A. Johansson) . . . 126
Oxydation von Jod mit Salpetersäure (T. Kikindal) 127
Farbreagens für Kationen (D. Harrop und E. E. G. Herington) 127
Anwendungen der Komplexone in der analytischen Chemie (F. Bermejo-Martínez und A. Prieto-Bonza; F. Bermejo-Martínez und A. Prieto-Bonza) 128
Neue Komplexone (R. P. Lastovskij, Ju. I. Vainštejn, N. M. Djatlova und V. Ja. Temkina; R. P. Lastovskij und Mitarb.; G. Anderegg, H. Flaschka, R. Sallmann und G. Schwarzenbach) 128
2-Furoyltrifluoraceton als analytisches Reagens (R. T. McIntyre, E. W. Berg und D. N. Campbell) 129
Kupferronanaloge von Tetralin als analytische Reagentien (T. Momose, Y. Ueda und M. Iwasaki) 129
Tris-hydroxymethyl-aminomethan als Reagens (A. C. Holler) 130
Verwendbarkeit von Thioglykolsäureaniliden in der anorganischen Analyse (R. N. Misra und S. S. Guha Sircar; R. C. Swain, R. N. Misra und S. S. Guha Sircar) 130
Reaktionen von Hydroxytetralonoximen mit Kupfer(II)-, Nickel(II)- und Kobalt(II)-Ionen (T. Momose und Y. Ohkura) 130
Gebrauch von Fluorothen (M. E. Runner und G. Balog) 131
Literatur (S. Krantz; R. Walti; S. W. Souci; H. Thies und F. Fischler; E. S. Gilreath) 283
Ultrarotspektroskopie (W. J. Baker; Cl. Duval und J. Lecomte) 284
Qualitative Analyse mit Hilfe der Chromatographie (K. M. Olšanova und K. V. Čmutov; K. M. Olšanova und K. V. Čmutov; K. M. Olšanova und K. V. Čmutov) 285
Papierchromatographie (R. E. Kay, D. C. Harris und C. Entenman; M. T. Beck und P. Ébrey; M. T. Beck und P. Ébrey; H. Weihrauch; G. Wolf; A. R. Vasudeva Murthy und V. A. Narayan; A. R. Vasudeva Murthy, V. A. Narayan und M. R. A. Rao; F. H. Pollard, J. F. W. McOmie, J. V. Martin und C. J. Hardy; E. L. Smith; M. Lederer und S. Kertes; M. Lederer). Mit 2 Textabbildungen 286
Papierelektrophorese (H. Eberhard) 289
Polarographie (D. J. Ferrett, G. W. C. Milner, H. I. Shalgosky und L. J. Slee) 290
Konduktometrische Titration unter Anwendung von Gleichstrom (J. Dévay und É. Mühlrad; R. P. Taylor und N. H. Furman; M. G. Scroggi) 290
Komplexometrische Titrationen (O. Borchert; F. Vydra und M. Karlík; J. L. Hall, J. A. Gibson jr., P. R. Wilkinson und H. O. Phillips; R. Přibil; F. Vydra und M. Karlík; I. Sajó; K. L. Cheng; J. Körbl, R. Přibil und A. Emr; M. Malát, V. Suk und O. Ryba; G. Anderegg, H. Flaschka, R. Sallmann und G. Schwarzenbach) 290
Verhalten von Säure-Base-Indicatoren bei Titrationen in wasserfreier Essigsäure (T. Higuchi, J. A. Feldman und C. R. Rehm) 293
Beständige Lösung des Indicators sym.-Diphenylcarbazid (W. D. Nordling) . 293
Substituierte Amide der Thioglykolsäure als Metallreagentien (Ph. W. West und McG. A. Duff; T. Bersin) 294
Thermostabilität analytischer Standards (Cl. Duval; Cl. Duval) 294
Bestimmung des Reinheitsgrades von Bariumthiosulfatmonohydrat (W. L. W. Ludekens und N. R. de Silva; W. M. MacNevin und O. H. Kriege) . . . 295
Bestimmung der Dichte kleiner Gasmengen (Z. Szabó und D. Király) 295
Wasserbestimmung durch dielektrische Messungen mit Hochfrequenz (F. Oehme) 295
Literatur (W. G. Berl; M. Lederer; E. Hecker; G. Jander; G. Jander und K. F. Jahr; W. Petzold; G. Schwarzenbach) 352

Seite

Zinkquecksilberrhodanid als Spurenfänger (A. K. Babko und S. V. Radzikovskaja) . . . 355
Bestimmung des Ionentyps capillaraktiver Stoffe mit Hilfe von Farbindicatoren (R. Bennewitz) . . . 356
Anwendung von Lophin, einem neuen Chemilumineszenzindicator (L. Erdey und I. Buzás; L. Erdey und Mitarb.) . . . 356
Verwendung des Kupfer-PAN-Komplexes als Indicator bei komplexometrischen Titrationen (H. Flaschka und H. Abdine; H. Flaschka und H. Abdine) . . . 357
Analytische Bedeutung von Azochromotropfarbstoffen (L. Sommer und M. Hliničková) . . . 358
Azometrie anorganischer Salze (K. Takiura, Y. Takino und Ch. Tange; Y. Takino) . . . 358
Einfluß von Puffersalzen auf die Empfindlichkeit einiger Metallreaktionen (F. Holmes, K. G. Reed und W. R. C. Crimmin; F. Holmes und W. R. C. Crimmin) . . . 359
Anwendungen von Jodmonochlorid in der Maßanalyse (J. Číhalík und Mitarb.; J. Číhalík und K. Terebová; J. Číhalík und K. Terebová) . . . 359
Verbessertes Verfahren zur Herstellung der „Linear"-Fraktion von Kartoffelstärke (J. L. Lambert; J. L. Lambert und S. C. Rhoads) . . . 360
Titration von Oxinaten in Eisessiglösung (Ch. H. Hill, H. Tai, A. L. Underwood und R. A. Day jr.) . . . 361
Potentiometrische p_H-Messung in stark alkalischen Lösungen mit einer Hochalkali-Glaselektrode (G. Gleiche; G. Gleiche) . . . 361
Abkühlungszeit von Porzellantiegeln in Exsiccatoren (J. Agterdenbos) . . . 361
Automatisch arbeitendes Titriergerät für spektrophotometrische Titrationen (H. V. Malmstadt und Ch. B. Roberts) . . . 362
Küvette mit geringer Schichtdicke für colorimetrische Routinemessungen (D. C. Udy). Mit 1 Textabbildung . . . 362
Raman-Spektrometer (S. M. Davis, H. C. Lawrence, G. L. Royer und R. F. Stamm) . . . 363
Vorrichtungen zur Vermeidung von Siedeverzügen (T. Iida) . . . 363
Automatisches Titriergerät für Wasserbestimmungen (J. F. Brown und W. F. Volume) . . . 363
Heizschrank (A. Jamet) . . . 363

II. Analyse anorganischer Stoffe

Literatur (Gmelin; H. Biltz, W. Klemm und W. Fischer; W. Klemm; E. Thilo) 131
Kupfer (C. Calmar und M. Costa) . . . 132
Beryllium (V. K. Zolotuchin; A. M. Lukin und G. B. Zavarichina; G. G. Karanovič; K. Motojima; K. Motojima; K. Motojima) . . . 132
Erdalkalimetalle (F. H. Pollard und J. V. Martin; G. Anderegg, H. Flaschka, R. Sallmann und G. Schwarzenbach; F. H. Pollard, J. F. W. McOmie und J. V. Martin; M. Grat-Cabanac) . . . 135
Cadmium (A. D. Despiller, M. A. Gurinovič und Ju. N. Anisimova; M. P. Babkin) . . . 137
Quecksilber (S. Hirano und M. Suzuki; K. B. Jacimirskij und A. A. Astaševa; K. B. Jacimirskij und A. A. Astaševa; S. I. Kasjanenko) . . . 138
Aluminium (A. D. Horton und P. F. Thomason; C. L. Luke und K. C. Braun; Ju. I. Usatenko und L. I. Gurejeva) . . . 139
Titration von Cyanidion mit Nickelsalzlösung (J. Vřeštál und J. Havíř; F. Huditz und H. Flaschka) . . . 140
Kieselsäuren (H. Baumann) . . . 141
Germanium (S. K. Dhar) . . . 141
Zinn (J. R. A. Anderson und S. L. Lowy; J. R. A. Anderson und J. L. Garnett) 141
Fällung von Bleichromat aus homogener Lösung (W. A. Hoffman und W. W. Brandt) . . . 142

Seite

Titan (A. K. Majumdar und J. B. R. Chowdhury; J. J. Lingane und J. H. Kennedy) 142
Thorium (M. H. Fletcher und R. G. Milkey) 143
Spektralphotometrische Bestimmung kleiner Mengen Ammoniak (S. Takei) . 144
Phosphate, Phosphorsäuren (J. A. Brabson und O. W. Edwards; N. S. Ging; E. Thilo, H. Grunze, J. Hämmerling und G. Werz; H. Grunze und E. Thilo; G. d'Amore; R. S. Bandurski und B. Axelrod) 144
Jodometrische Bestimmung von Hypophosphit und Phosphit nebeneinander (J. E. Alvarez; Boyer und Bauzil; W. Jung; E. Rupp und A. Finck) . . . 146
Spektralphotometrische Bestimmung von Vanadium (H. I. Feinstein) 147
Bestimmung kleiner Schwefelmengen in organischem und anorganischem Material (M. Večeřa und A. Spěvák; H. Roth; W. Zimmermann). Mit 1 Textabbildung 147
Sulfid (A. Stehlík und M. Ambrož; V. A. Nazarenko und M. B. Šustova) . . 148
Komplexometrische Sulfatbestimmung (T. B. Stjunkel' und Je. M. Jakimec) . 149
Spektralphotometrisches Titrationsverfahren der Tellursäure (G. W. Leonard jr. und R. W. Henry; L. W. Scott und G. W. Leonard jr.) 149
Spektralphotometrische Bestimmung kleiner Chrommengen mit vorausgehender chromatographischer Trennung (A. J. Blair und D. A. Pantony) 150
Wolfram (D. N. Finkel'štejn; D. P. Ščerbov) 151
Uran (H. I. Feinstein; M. K. Joshi; C. D. Susano, O. Menis und C. K. Talbott; C. F. Hiskey; R. Bastian und Mitarb.; D. J. Fisher und P. F. Thomason) . 151
Eisen (L. Sommer und Z. Kolařík; M. Ishibashi, T. Shigematsu, Y. Yamamoto, M. Tabushi und T. Kitagawa; M. Ishibashi, T. Shigematsu, Y. Yamamoto, M. Tabushi und T. Kitagawa) 153
Alkalimetalle (S. A. Ring) 295
Silber (V. G. Gorjušina und Je. Ja. Gajlis) 296
Bestimmung von Edelmetallen (Gold) mit Hilfe von Ionenaustauschern (A. B. Davankov und V. M. Laufer) 296
Barium (A. I. Cohen und L. Gordon; G. Anderegg, H. Flaschka, R. Sallmann und G. Schwarzenbach; R. F. Goddu und D. N. Hume) 296
Bor (D. T. Lewis; I. M. Kolthoff und C. S. Miller) 297
Cerium (M. Malínek und L. Klír) 297
Trennung von Lanthaniden an Amalgamelektroden (E. I. Onstott; E. I. Onstott) 298
Zinn (R. K. Korabelnik) 298
Titan (K. Motojima; K. Motojima und H. Hashitani) 299
UR-Spektren von Phosphiten und Hypophosphiten (Cl. Duval und J. Lecomte) 299
Maßanalytische Bestimmung von Phosphit, Arsenit, Antimonit, Sulfit und Thiosulfat mit alkalischer Permanganatlösung (I. M. Issa und R. M. Issa; I. M. Issa und R. M. Issa) 300
Phosphat (J. A. Grande und J. Beukenkamp; J. Beukenkamp, W. Rieman III und S. Lindenbaum; S. Lindenbaum, T. V. Peters jr. und W. Rieman III; T. V. Peters jr. und W. Rieman III; Ju. V. Moračevskij, M. N. Zvereva und A. A. Kuznecova). Mit 1 Textabbildung 300
Potentiometrische Mikrotitration von Antimon (O. Tomiček, O. Procke und P. Pavelka; I. M. Issa und I. M. el Sherif; I. M. Issa und I. M. el Sherif; A. M. Amin, I. M. Issa und R. M. Issa) 302
Wismut (V. J. Moore; V. J. Moore) 302
Nachweis geringer Vanadium(V)-mengen mittels Guajacol (Z. Jarabin und B. Csiszár) 303
Uran (H. I. Shalgosky; D. I. Legge; A. Bacon und G. W. C. Milner; A. Bacon und G. W. C. Milner) 303
Fluor (E. A. Peregud und B. S. Bojkina; J. E. Lee jr., J. H. Edgerton und M. T. Kelley; J. C. Warf, W. D. Cline und R. D. Tevebaugh) 304
Coulometrische Titration von Mangan, Chrom und Vanadium (J. S. Hetman; W. Oelsen, N. C. Haase und G. Graue) 305
Permanganatreduktion an der Hg-Tropfelektrode (I. M. Issa, S. E. Khalafalla und R. M. Issa) 305

Seite

Eisen (L. Sommer und Z. Kolařík; L. Sommer und Z. Kolařík; L. Jankovits; L. Jankovits) 306
Kobalt, Nickel (J. Martínek und V. Hovorka; M. Kopanica und J. Doležal; A. M. Gurvič) 306
Literatur (P.-E. Wenger, D. Monnier und Y. Rusconi) 432
Alkalimetalle, Ammonium (G. A. Guter und G. S. Hammond; C. R. Hauser und J. T. Adams; R. M. Engelbrecht und F. A. McCoy; W. Rüdorff und H. Zannier; T. Gaspar y Arnal und J. Vega Bragado; T. Gaspar y Arnal; A. M. Amin; H. Flaschka und F. Sadek) 432
Kupfer (N. A. Kiseleva, I. B. Megorskaja und M. I. Rozova; I. I. M. Elbeih; H. Flaschka) 434
Silber (Z. Vodák und O. Leminger) 434
Trennung des Berylliums von Aluminium und anderen Elementen (I. P. Alimarin und I. M. Gibalo) 435
Magnesium, Calcium (E. Schütz und H. Schweizer; V. Tichomírová und O. Šimáčková). Mit 1 Textabbildung 436
Zink (I. M. Korenman, F. R. Šejanova, E. A. Demina und M. I. Šapošnikova) 437
Cadmium (A. K. Ždanov, V. A. Chadejev und E. K. Makrickaja) 438
Untersuchungen über die funktionelle analytische Gruppe für den Borsäurenachweis (L. Sommer und M. Hniličková; I. M. Korenman und F. R. Šejanova) 438
Gallium (E. N. Vinogradova und N. N. Čudinova; I. P. Alimarin und E. P. Cincevič) 439
Thallium (K. P. Stoljarov und N. N. Grigorev; V. P. Gladyšev und G. A. Tolstikov) 440
Blei (J. Vřeštál und S. Kotrlý; J. Vřeštál und J. Havíř) 441
Titan (A. Okáč und L. Sommer; L. Sommer; A. Okáč und L. Sommer; L. Sommer, A. Okáč und L. Sommer; A. Okáč und L. Sommer; R. G. Beiles) 442
Zirkonium (V. G. Gorjušina und V. M. Vladimirova) 443
Mikronachweis von Nitrit (M. Fujimoto; M. Fujimoto) 443
Nitrat (M. H. Swann und M. L. Adams; R. Pietsch; R. Pietsch) 444
Nachweis von Vanadium, Molybdän und Titan nebeneinander (P. Černý; A. Okáč und P. Černý) 445
Niob, Tantal (Ja. P. Gochštejn; I. P. Alimarin und E. I. Stepanjuk) 445
Bestimmung kleiner Mengen von elementarem Schwefel (A. Jakubovič und Ž. Procházka; B. Keil) 446
Nachweis geringer Mengen Sulfid mit Hilfe von Ionenaustauschern (M. Fujimoto; M. Fujimoto) 446
Volumetrische Methode zur indirekten Bestimmung von Sulfat (A. Casini) . . 447
Rhenium (V. W. Meloche und R. L. Martin; R. J. Meyer und Ch. L. Rulfs) . . 447
Jod (A. Viswanathan und S. Gireesan; J. K. Johannesson; Amer. Publ. Health Assoc.) 448

III. Analyse organischer Stoffe

2. Qualitative und quantitative Analyse

Literatur (W. Hückel; H. Staudinger) 155
Bestimmung des Verzweigungsgrades von Paraffinkohlenwasserstoffen mit 12 bis 16 C-Atomen (Ju. P. Jegorov und A. A. Petrov) 155
Anwendung der Jodoformreaktion bei der Analyse einiger Vinylverbindungen (M. T. Šostakovskij, F. P. Sidelkovskaja und M. G. Zelenskaja) 155
Nebeneinanderbestimmung von Äthyl- und Butylakohol in Gemischen mit Toluol und Wasser (A. P. Krešков, S. V. Sjavcillo, V. T. Šemjatenkova und A. M. Nešumova) 156
Analyse von Mischungen von optisch aktivem Amylalkohol (2-Methyl-1-butanol) und dem isomeren optisch inaktivem Isoamylalkohol (2-Methyl-4-butanol) (R. M. Ikeda, R. E. Kepner und A. D. Webb) 156
Trennung von Alkyl- und Acyl-Hydrazinen (R. L. Hinman) 157

Seite

Bestimmung primärer und sekundärer Nitroparaffine durch Chlorierung (L. R. Jones und J. A. Riddick) 157
Bestimmung von Nitromethan in Gegenwart anderer Nitroparaffine (L. R. Jones und J. A. Riddick; F. Turba, R. Haul und G. Uhlen; L. R. Jones und J. A. Riddick) 157
Bestimmung von Methylenchlorid (B. M. Templeman und J. Juneau) 158
Mikrobestimmung von Fettperoxyden durch Thiofluorescein (P. Dubouloz, J. Fondarai, J. Laurent und R. Marville; P. Dubouloz, M. F. Monge-Hedde und J. Fondarai; A. E. King, H. L. Roschen und W. H. Irwin) 158
Bestimmung von Methoxyl (Alkoxyl) (P. O. Bethge und O. T. Carlson; G. Gran; W. Kirsten; H. G. Arlt jr. und K. Sarkanen; G. Gran). Mit 2 Textabbildungen 159
Bestimmung von Mikromengen von Thiocholinestern (E. Heilbronn; S. Hestrin) 160
Analytische Selektivität substituierter Trinitrophenole (C. E. Moore, M. M. Lally, R. L. Anderson, J. L. Brady und J. J. McLafferty) 160
Bestimmung geringer Mengen Methanol (W. M. Fischer und A. Schmidt; Y. Takayama, Ch. Kurata und K. Enomoto) 308
Identifizierung von Dialkylsulfiden (Thioäthern) (M. Večeřa, J. Gasparič, D. Šnobl und M. Jureček; M. Jureček, M. Večeřa u. Mitarb.) 308
Papierchromatographische Bestimmung von Nitro- und Halogenverbindungen sowie Aldehyden und Ketonen (V. Prey und A. Kabil) 309
Bestimmung der Tetra- und Hexabromstearinsäure (C. Franzke und G. Ittrich) 310
Aminosäuren (V. G. Shore und A. B. Pardee; W. H. Wadman, G. J. Thomas und A. B. Pardee; A. L. Levy und D. Chung; R. R. Redfield und E. S. G. Barron; R. R. Redfield; S. Jacobs; T. T. Gorsuch; D. Kőszegi und I. Barcsay; L. P. Pepkowitz und E. L. Shirley; E. Kofrányi; H. Rosenberg, A. H. Ennor und J. F. Morrison; G. S. Walpole) 310
Kohlenhydrate (D. R. Briggs, E. F. Garner und F. Smith; D. R. Briggs, E. F. Garner, R. Montgomery und F. Smith; M. J. O'Leary, R. B. Hobbs, M. K. Missimer und J. J. Erving; D. F. Durso und W. A. Mueller; M. Irwin und A. G. Leaver; J. Brückner; L. H. Frommhagen) 312
Titration von organischen Basen und Polyamiden in Glykol-Phenolgemischen (S. R. Palit und U. N. Singh; S. R. Palit) 314
Chromatographie von Phenolen an Polyamiden (W. Grassmann, H. Hörmann und A. Hartl; V. Carelli, A. M. Liquori und A. Mele; O. Folin und W. Denis) 315
Nachweis von o-Dihydroxylgruppen in Flavonverbindungen (L. Jurd; T. Swain) 315
Trennung der Pyridinbasen durch Dampfphasenchromatographie (W. J. Murray und A. F. Williams; V. T. Brooks und G. A. Collins; A. T. James) 316

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Literatur (Beythien-Heimann) 317
Potentiometrische Titrationen in der Lebensmittelanalytik (K. Woidich, L. Schmid und H. Gnauer; C. F. Tubbs) 317
Analysen und Beurteilung von Diätsalz (H. Hadorn und H. Suter; H. Hadorn und R. Jungkunz; J. Koch und G. Bretthauer; O. Reichard) 318
Komplexometrische Halbmikrobestimmung von Phosphorsäure in Lebensmitteln (R. Brochon und H. Eschmann; M. Potterat und H. Eschmann) . . 318
Papierchromatographische Identifizierung einiger in Lebensmitteln vorkommender Quellstoffe (E. Becker und M. Eder; E. Letzig; E. Becker) 319
Nachweis von Chloramin T (p-Toluolsulfochloramidnatrium) in Lebensmitteln (T. Brouwer) 320
Entfernung von Kieselsäure und anorganischen Ionen aus mit Celite behandelten Lösungen von Isomaltose und Isomaltotriose (R. W. Jones, R. J. Dimler und C. S. Wise; W. C. Bunting) 320
Mikrochemische Bestimmung der Weinsäure im Wein (G. Gorbach und W. Vaupotitsch) 364

Seite

Schnellbestimmung des Eidottergehaltes von Emulsionslikören (J. Kottász) 364
Bestimmung des Wassers im Honig (H. Hadorn; F. Auerbach und G. Borries) 365
Bestimmung der Zucker im Honig (J. Valin) 365
Bestimmung der Feuchtigkeitsgehalte von Stärke (M. Ulmann und F. Schierbaum) 366
Maßanalytische Bestimmung von Calcium und Magnesium in Lebensmitteln (W. E. Schilz und G. N. Krynauw) 366
Bestimmung von Kaliumbromat in Mehlen (A. W. Armstrong; A. W. Armstrong) 367
Bestimmung von zugesetzter Kreide im Mehl (R. Sawyer, J. F. C. Tyler und R. E. Weston; A. Barreto; E. H. Tyner; J. R. Fraser und R. E. Weston) . 367
Viscosimetrische Mikrobestimmung des Gehaltes an α-Amylase in Getreide und Mahlprodukten (B. Belderok; Q. Landis und S. Redfern; S. Józsa und H. C. Gore) 368
Bestimmung von Magermilchpulver in Brot (H. Zentner) 368
Jodzahl-Bestimmungsmethoden (J. Krzymański; A. I. Jermakov und Mitarb.) 368
Nachweis von raffiniertem Schmalz (H. P. Kaufmann, J. G. Thieme und F. Volbert) 369
Nachweis der Raffination von Schweineschmalz mit Hilfe des Anilinpunktes (H. P. Kaufmann und J. G. Thieme; F. T. van Voorst) 369
Nachweis von Rapsöl in Speiseöl (H. Hadorn und K. W. Biefer; H. P. Kaufmann und W. H. Nitsch) 370
Bestimmung der wasserunlöslichen Säuren in Butter (L. G. Ensminger; L. G. Ensminger) 370
Untersuchungsmethoden für Milch und Milch-Käseprodukte (S. Anselmi) . . 371
Bestimmung des Milchzuckers in Magermilchpulver (K. Schwarz) 371
Polarimetrische Bestimmung der Lactose in konzentrierten Molkeprodukten (M. A. House) 371
Nachweis der aliphatischen Säuren in verschiedenen Käsearten (P. Simonart und J. Mayaudon) 371
Bestimmung von Reincasein in Caseinpräparaten (R. Schober, D. Enkelmann und W. Christ) 372
Untersuchung von Mayonnaise (H. Suter und H. Hadorn; H. Hadorn und R. Jungkunz) 372
Analyse von frischem Fleisch (E. J. Benne, N. H. van Hall und A. M. Pearson) 373
Flüchtige Fettsäuren, Bernsteinsäure und Histamin als Kennzeichen der Zersetzung von Fisch (F. Hillig; E. Geiger, G. G. Courtney und G. Schnakenberg; F. Hillig, W. I. Patterson und M. McLean) 373
Vitamine (J. Ribereau-Gayon, E. Peynaud und S. Lafourcade; C. I. Bliss; H. J. Lips; W. E. Parker und W. D. McFarlane) 374
Extraktion synthetischer Farbstoffe aus Lebensmitteln und ihre Identifizierung (S. L. Ruiz) 449
Verschiedene Farbstoffe der Rotweine (P. Ribereau-Gayon; P. Ribereau-Gayon; P. Dupuy und J. Puisais; M. Marichal; P. Ribereau-Gayon, P. Sudraud und P. M. Durquety) 449
Bestimmung von Chrom, Kobalt und Mangan in Whisky (M. J. Pro und R. A. Nelson; M. J. Pro, R. A. Nelson und A. P. Mathers) 450
Colorimetrische Bestimmung der Fuselöle in alkoholischen Destillaten (A. P. Mathers und R. L. Schoeneman; A. Komarowsky) 451
Nachweis und Bestimmung von Oxymethylfurfurol in Honigen und Kunsthonigen (C. Franzke und H. Iwainsky) 451
Analytische Kennzeichnung der Oxydationsbereitschaft ungesättigter Fette (K. Täufel und R. Vogel; R. Hubata) 451
Verbesserte Apparatur und Methode zur Bestimmung des Gehaltes an flüchtigen Ölen von Gewürzen (L. A. Lee und C. L. Ogg; J. F. Clevenger). Mit 1 Textabbildung 452
Schnellverfahren zur maßanalytischen Bestimmung von Coffein in Kaffeeaufgüssen (G. Prange und H. Walther) 453

Seite

Bestimmung von Fremdfett in Kakaoerzeugnissen (A. Purr; A. Purr) 453
Papierchromatographischer Nachweis von Süßstoffen und Konservierungsmitteln (R. Kliffmüller) 454
Bestimmung von Konservierungsmitteln in fischindustriellen Erzeugnissen (R. Hutschenreuter; R. Hutschenreuter; K. Fischer und O. Gruenert; G. Wendland; M. Tannenbaum und C. E. Bricker) 454
Azofarbstoffe als Indicatoren für den Nachweis von Konservierungsmitteln und verwandten Stoffen im mikrobiologischen Ansatz (J. Eisenbrand, A. Klauck und D. Pfeil) 454

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Bestimmung von Magnesiumoxyd in Magnesiummetall (H. J. Allsopp; P. Urech und R. Sulzberger; R. R. Rogers und G. E. Viens) 46
Bestimmung von inkludiertem Aluminiumoxyd in Aluminiummetall (K. Kapitańczyk, Z. Kurzawa und M. Miedziński) 47
Photometrische Bestimmung kleinster Mengen Gallium und Indium in Germanium und Germaniumdioxyd (C. L. Luke und M. E. Campbell; C. L. Luke und M. E. Campbell) 47
Thalliumbestimmung in Blei, Zink und Cadmium (H. Pohl) 49
Photometrische Bestimmung kleiner Mengen Zinn (C. L. Luke) 49
Titration von Blei mit Chromat unter Verwendung von Siloxen als Chemiluminescenzindicator (F. Kenny und R. B. Kurtz; F. Kenny und R. B. Kurtz) 50
Bromatometrische Titration von Antimon in Zinn- und Bleilegierungen (D. A. Detmar und W. van der Velde) 50
Bestimmung des Bleis und seiner Verbindungen in den aktiven Massen von Bleiakkumulatoren (N. A. Filippova und T. F. Dubrovskaja) 50
Eisen, Stahl (S. Eckhard, W. Koch und C. Mahr; J. Marot; F. Meunier und A. Demarez; P. Rocquet; R. Rosotte; P. Meunier; H. G. Short; J. R. Bishop; H. H. Willard und J. A. Dean; W. Fuchs und O. Veiser; W. Fuchs und W. Quadt; W. Quadt; K. W. Kramer und R. B. Fischer; F. Kordon; U. Fernlund und S. Zechner; T. R. Andrew und C. H. R. Gentry; C. H. R. Gentry und L. G. Sherrington; T. Ikegami, K. Suematsu, O. Kammori und K. Mukaewaki; N. Leontovitch; T. Fukasawa und S. Hirano; Je. F. Pen'kova, A. V. Gladkova und T. V. Novikova; J. Silvestre und F. Hurth; G. H. Bush, D. G. Higgs und F. W. Box; I. M. Kolthoff, E. B. Sandell und B. Moskovitz) 51
Bestimmung des Sauerstoffs in den Oxyden von Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Arsen, Blei, Cadmium, Antimon und Kupfer (A. K. Babko, K. E. Klejner, und L. V. Markova) 59
Gebräuchliche Methoden zur Lithiumbestimmung in Erzen (P. W. Sykes) . . 60
Komplexometrische Bestimmung von Eisen, Aluminium, Titan (Calcium und Magnesium) in Silicaten (V. Patrovský und M. Huka; A. Gottlieb und F. Hecht) 60
Einfluß der Zusammensetzung der Gesteine auf die Ergebnisse der Molybdänbestimmung in Granitoiden (E. Je. Vainstein und L. I. Pavlenko) 61
Bestimmung kleiner Zinnmengen (0,005—0,1%) in Erzen (I. A. Bljum und N. G. Syrjanova) 62
Bestimmung von Arsen in Erzen und in Pyrit (D. Šivanovič; Y. Kakita) . . . 62
Extraktion von Uran mit Äther (K. Käärik) 63
Spektralanalytische Bestimmung von Aluminium und Silicium im Eisenerz (V. S. Komissarenko) 63
Trennung der Aluminiumphosphatmineralien von Kaolinit (I. May und R. Smith) 63
Komplexometrische Bestimmung von Magnesium und Calcium in Dolomit und Kalkstein (A. K. Gosh und K. L. Roy) 63
Schnellbestimmung des CaO-Gehaltes von gebranntem Kalk (P. Remy-Genneté, P. Mauret und B. Audouze; P. Remy-Genneté und B. Audouze) 64

Seite

Bestimmung von freiem Kalk in Portlandzement (E. E. Pressler, S. Brunauer und D. L. Kantro; B. Franke) 64
Bestimmung von freiem Kalk und Carbonaten in Calciumsilicathydraten (F. M. Biffen) 64
Bestimmung von Barium, Titan und Zink in Meeressedimenten (G. J. Lewis jr. und E. D. Goldberg) 65
Spektralanalyse von Schlacke, Agglomerat und Bleischmelze (I. G. Judelevič und A. L. Levitina) 65
Bestimmung von Magnesium in basischen Schlacken (S. Wakamatsu) 65
Bestimmung kleiner Calciumgehalte in der Natriumchloridlösung zur Chloralkalielektrolyse (A. L. Goldinov und B. S. Roginskaja) 66
Flammenphotometrische Bestimmung des Natriums (Gesamtalkalis) in Sulfatablaugen (R. Domanský) 66
Bestimmung des Gesamtgehaltes an Fluor in unreinem Kaliumhydrogenfluorid (F. A. Koehler und W. A. Levier) 66
Fluorbestimmung in Tetrafluoboraten (Z. T. Maksimyčeva, Š. T. Talipov und A. M. Koginova) 66
Colorimetrische Schnellbestimmung von Nickelspuren in Kupfersalzen (E. A. Johnson und E. J. Newman; W. C. Johnson und M. Simmons) 67
Bestimmung kleiner Eisenmengen im Zinksulfid nach dem Lumineszenzverfahren (E. M. Pesočinskaja) 67
Bestimmung von Sulfat in Thoriumnitrat (J. Clinch) 68
Bestimmung von Pyridin (S. Kertes und V. Kertes; S. Kertes) 68
Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes von Äthylacetat (P. H. Byrne und C. P. Brockett; J. K. Clapp) 68
Quantitative Bestimmung des Galliums in Kohlenaschen (J. Doležal, V. Patrovský, Z. Šulcek und J. Švasta; V. Patrovský) 69
Bestimmung von Chloriden und Rhodaniden im Steinkohlenteer (L. D. Glusman und R. M. Zin) 69
Kryoskopisches Verfahren zur Bestimmung der Arene (aromatischer Kohlenwasserstoffe) in Naphthaölen (M. D. Tiličeev, M. S. Borovaja und V. S. Buk; M. D. Tiličeev und N. A. Okinševič) 70
Erweiterung des Begriffes der Säurezahl (W. Presting und R. Kaiser; Cl. Bauschinger) 70
Analytik der Schmierfette, Seifen und ähnlicher Produkte (R. Kaiser; W. Presting und R. Kaiser) 71
Bestimmung von freiem Formaldehyd in Photorohpapieren (W. Taube). Mit 1 Textabbildung 71
Bestimmung von Vinylacetat in Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymerisaten (M. R. Lardera, E. Cernia und A. Mori) 72
Bestimmung der Aldehydgruppen in polymeren Acroleinen (R. C. Schulz, H. Fauth und W. Kern; W. M. D. Bryant und D. M. Smith) 72
Identifizierung und Bestimmung von Polyolen in Plast- und Lackrohstoffen, Weichharzen oder Weichmachern (K. Thinius und E. Schröder; K. H. Bauer und H. Moll; F. Salzer und G. Weber; H. P. Kaufmann und R. Neu; H. Stamm) 73
Bestimmung des Harzgehaltes von Kunstharzfolien (S. D. Toner) 74
Bestimmungsverfahren für geringe Mengen an Säure und Wasser in organischen Polysiloxanverbindungen (S. V. Sjavcillo, B. Je. Berezovskaja, N. I. Grinkevič und O. V. Klopcova) 74
Schädlingsbekämpfungsmittel (K. F. Sporek; K. F. Sporek; A. Eldridge und T. R. Sweet; G. Gran; R. Hill; R. Hill und A. G. Jones; J. Kováč) 74
Analyse direkter und saurer Azofarbstoffe (B. M. Krasovitski, B. I. Ostrovskaja und D. G. Perejaslova; B. M. Bogoslovskij) 77
Nachweis von Thioglykolsäure und Thiomilchsäure (O. Högl und D. Hellhammer; P. Desbaumes und J. Deshusses) 77
Literatur (L. H. Ahrens; A. Küntzel; R. Hermann; E. Stock; Heermann-Agster; C. Kröger; M. W. Lindner) 199

Seite

Einfluß von Eisen auf die Bestimmung von Zinn in Messing und Bronze (C. N. la Rosa, I. Geld, A. Ticker, S. F. di Lauro und J. L. Kalinsky) . . . 201
Polarographische Zinkbestimmung in Aluminiumbronze (D. R. Curry und J. T. King-Cox) . . . 202
Maßanalytische Bestimmung von Cer und Chrom in Cer-Uran-Chrom-Legierungen (Ch. V. Banks und J. W. O'Laughlin) . . . 202
Potentiometrische Bestimmung kleiner Mengen Uran in Zirkonium (L. Silverman und M. E. Shideler) . . . 203
Elektrolytische Isolierung intermetallischer Eisen-Zink-Verbindungen und Bestimmung der Löslichkeit einiger Metalle in diesen Verbindungen (D. Horstmann und H. Malissa; P. Klinger und W. Koch) . . . 203
Eisen, Stahl (J. Marot; J. Calmettes und J. Drain; J. P. Riley; J. Eeckhout und A. Weynants; M. Roth und S. Lader) . . . 203
Bestimmung von kleinen Mengen Mangan und Silicium in metallischem Nickel (S. Yokosuka) . . . 205
Photometrische Bestimmung von Magnesium in Elektrolytnickel (C. L. Luke; C. L. Luke und M. E. Campbell) . . . 205
Photometrische Bestimmung von Nickelverunreinigungen in Erdölcrackkatalysatoren (A. T. Blackwell, A. M. Daniel und J. D. Miller) . . . 206
Bestimmung von Mikromengen an Mineralölen in organischen Lösungsmitteln und an Metallteilen (B. D. Luft und Je. S. Šer) . . . 206
Bestimmung von gelöstem Sauerstoff in Kohlenwasserstoffen (A. B. McKeown und R. R. Hibbard; W. A. Schulze, J. P. Lyon und L. C. Morris) . . . 207
Polarographische Bestimmung von elementarem Schwefel (J. B. Gregory und G. Matsuyama) . . . 207
Bestimmung kleiner Phenolmengen in Kohlenwasserstoffen (E. Ch. Rud' und S. Ja. Skočilova) . . . 208
Colorimetrische Bestimmung von Hydroxyprolin in Gelatine und Kollagen (D. S. Miyada und A. L. Tappel; R. E. Neuman und M. A. Logan) . . . 208
Lösungsmittel für Cellulose auf der Basis Eisen-Weinsäure-Alkalihydroxyd (G. Jayme und W. Bergmann; G. Jayme und W. Verburg; W. Franke; A. Paira) . . . 209
Schnellmethode zur Bestimmung des Carbonylgehaltes von Acrylnitril (R. L. Maute und M. L. Owens jr.) . . . 209
Polarographische Kontrolle des Gehalts an Stabilisator und Methylmethacrylat in dem Monomeren (M. I. Bobrova, A. N. Matvejeva, A. T. Aleksandrov, T. V. Kobyljanskaja und L. A. Sokolova) . . . 209
Bestimmung der Sulfhydrylgruppen in veränderten Wollfasern mit 1-(4-Chlormercuriphenylazo)-naphthol-2 (R. W. Burley) . . . 210
Stickstoffbestimmung in Blättern des Kaffeebaumes (J. B. D. Robinson; A. E. Beet; P. McCutchan und W. F. Roth; F. J. Scandrett; S. H. Yuen und A. G. Pollard) . . . 210
Photometrische Mikrobestimmung von Hydroxylamin in Pflanzenstoffen (B. Jámbor und J. Kiss; B. Jámbor; M. Lemoigne) . . . 211
Papierchromatographische Identifizierung organischer Säuren (F. R. Bharucha und G. V. Joshi; J. Barnabas und G. V. Joshi) . . . 211
Polarographische Bestimmung von Kupfer, Zink und Mangan in Pflanzenasche (Spinatasche) (K. Yamamoto) . . . 211
Spektrochemische Bestimmung von Bor in Pflanzenasche (R. Pleticha) . . . 212
Chromatographie der 2,4-Dinitrophenylhydrazone einiger Aldehyde und Ketone im Tabakrauch (D. A. Buyske, L. H. Owen, P Wilder jr. und M. E. Hobbs) 212
Bestimmung von Essig- und Buttersäure in Silofutter (D. Purves; A. M. Smith) 213
Literatur (E. Siebel; H. Schumann; F. Ritter; M. Hess; Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie; H. M. Ulrich) . . . 375
Luft (B. A. Sosnovski und P. M. Marner; M. Jambrich, A. Pikler und G. Klokner; H. K. Heseltine; J. W. Daniel und J. C. Gage; T. Nash; V. C. Shore und M. Katz). Mit 1 Textabbildung . . . 377
Wasser (Y. Mashiko und Y. Kanroji; K. F. Sporek; I. Davies und G. Hopkinson; D. N. Fogg und N. T. Wilkinson) . . . 379

Seite

Bestimmung von Kupfer in Legierungen (O. P. Platonova und G. M. Zaiceva) 380
Bestimmung von Eisen in Titanschwamm, Titanlegierungen oder Titanerzen (H. V. Malmstadt und Ch. B. Roberts; H. V. Malmstadt und Ch. B. Roberts; H. V. Malmstadt und Ch. B. Roberts; E. H. Sargent) 381
Polarographische Bestimmung von Niob und Wolfram in Legierungen (S. S. Muchina und A. A. Tichonowa) 382
Bestimmung von Silicium in Wolframlegierungen und Ferrowolfram (M. V. Babaev; E. F. Penkova und P. Ja. Jakovlev) 382
Phosphorbestimmung in wolfram-, titan- und niobhaltigen Legierungen (E. I. Nikitina) 382
Colorimetrische Bestimmung kleiner Aluminiummengen in Chrom-Nickel- und in Magnesiumlegierungen (V. I. Kuznecov und R. B. Golubcova; V. I. Kuznecov und Mitarb.) 383
Bestimmung von Mangan, Cer und Chrom in Aluminium- und Eisenlegierungen oder Cer-Mischmetall (J. J. Lingane und D. G. Davis) 384
Spanloses Verfahren zur Phosphorbestimmung in Legierungen (in niedrig legierten Stählen) (N. A. Tananaev und I. A. Korobova) 384
Boden-, Düngemittel- und Pflanzenanalysen (H. Schweizer; H. R. Allen; C. H. Perrin; M. Shionoya und C. Asano; K. Scharrer und H. Munk; O. Svoboda und W. Prodinger; F. Bermejo-Martínez und A. Prieto-Bonza; J. L. Grigg). Mit 1 Textabbildung 385
Zusammensetzung von Mischungen verschiedener Weißpigmente (G. Hashizume und Y. Hagino) 388
Übersicht über neuere Analysenmethoden in der Nichteisenmetallurgie (G. W. C. Milner) 455
Bestimmung des Arsens in metallischen, säurelöslichen Stoffen (H. Ploum und E. Schaefer). Mit 1 Textabbildung 455
Flammenphotometrische Lithiumbestimmung in einer Magnesium-Lithium-Zinklegierung mittels ultrarotempfindlicher Selenzellen (H. J. Allsopp und P. M. Wingfield) 456
Mikroheterometrische Bestimmung von Spuren Zink in Lösungen und Legierungen mit Natrium-Diäthyldithiocarbaminat (M. Bobtelsky und R. Rafailoff; M. Bobtelsky u. Mitarb.) 456
Bestimmung der Verunreinigungen in Zirkonium (Ju. A. Černichov und B. M. Dobkina) 457
Amperometrische Wolframbestimmung in Ferrowolfram (N. M. Degterev) . . 457
Mikrobestimmung von Borspuren in Uran und Graphit (J. F. Possidoni-de-Albinati und R. H. Rodríguez-Pazqués; L. Silverman und K. Trego; L. Silverman und K. Trego) 458
Bestimmung von Phosphor in niedrig gekohltem Ferrochrom (B. Bagshawe und A. L. Pill) 459
Colorimetrische Bestimmung von Silicium in Eisenmetallen (E. I. Fogelson) . 460
Flammenphotometrische Bestimmung von Lithium, Rubidium und Caesium in Gesteinen (E. L. Horstman) 461
Statistische Bewertung eines Analysenverfahrens zur Bestimmung von Zink und Eisen in Zinkblenden (K. Doerffel; H. Kaiser und H. Specker) 461
Quantitative röntgenographische Analyse von Tonmineralgemischen (F. Scheffer, B. Meyer, B. Ulrich und P. C. Oloffs) 462
Bestimmung des Glühverlustes von Tonerdehydraten (H. Wiele; Chemiker-Fachausschuß der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e. V.) 462
Schnellbestimmung von Phosphat in Loparitkonzentraten und Erzen (A. P. Osipov) 462
Phosphatgehalt von Apatitkonzentraten und von Apatit-Nephelinerz (L. D. Nikitina) 463
Direkte photometrische Bestimmung von Aluminium in Eisenerzen (U. T. Hill) 463
Bestimmung des Arsens in antimonfreien Erzen und anderen nichtmetallischen Stoffen, sowie in salpetersäurebeständigen Ferrolegierungen (H. Ploum; H. Ploum und E. Schaefer) 464

Seite

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Titrationen von pharmazeutischen Produkten in Eisessiglösungen (U. Gallo und E. Mecarelli; A. Anastasi, E. Mecarelli, P. Sensi, U. Gallo u. Mitarb.) . . 213
Übersicht zu den Fortschritten der Polarographie in der Pharmazie (P. Zuman; P. Zuman) 214
Bestimmung der Feuchtigkeit pflanzlicher Drogen (M. Kučera) 214
Analyse der Bestandteile des Unverseifbaren in Salbengrundlagen (R. Springer und R. Herzinger; R. Springer und R. Herzinger) 214
Bestimmung von Schwefel in pharmazeutischen Präparaten (Z. Gruntová und G. Dušinský; D. A. Skoog und J. K. Bartlett) 215
Bestimmung von Arsen in pharmazeutischen Spezialitäten (S. Simon) 215
Gehaltsbestimmung von Amyl- und Äthylnitrit (J. Büchi und R. Alther; J. Büchi und R. Alther) 215
Bestimmung von Hexamethylentetramin (G. Dušinský) 216
Colorimetrische Agglutinationsmethode zur Bestimmung von Gerbstoffen (F. Gstirner, A. Bopp und H. Hopmann; Perkin und Yoshitake; W. Brandt und F. Schlund) 216
Verteilung von Bromthymolblau zwischen Wasser von verschiedenen p_H-Werten und Chloroform bei Anwesenheit organischer Basen (G. N. Thomis und A. Z. Kotionis; G. N. Thomis und A. Z. Kotionis) 217
Bestimmung von Lokalanaesthetica mit freier Aminogruppe (A. Häussler; A. Häussler und L. Ther) 217
Maßanalytische Bestimmung von Barbitursäure (L. G. Chatten) 218
Mikrokristalloskopische Identifizierung von Barbituraten L. I. Rapaport) . . 218
Bestimmung von Cyclobarbital (Phanodorm) und Cyclobarbital-Calcium (W. Horsch) 218
Gehaltsbestimmung des als Desinfiziens verwendeten „rohen Kresols" (T. Boehm und W. Horsch) 219
Bestimmung des Calciumsalzes der N-Benzoyl-p-aminosalicylsäure (J. Vacek und M. Laštovková; J. Vacek und M. Laštovková) 219
Bestimmung der einzelnen Komponenten in Gemischen von Acethylsalicylsäure, Acetophenetidin und Coffein (R. E. Pankratz und F. J. Bandelin; R. A. Daoust; F. J. Bandelin und R. E. Pankratz; R. E. Pankratz und F. J. Bandelin) 220
Naphthochinonderivate (Y. Asahi; Y. Asahi; Y. Asahi; W. J. Canady und J. H. Roe; A. Novelli; M. Šmíd, B. Kakáč und Z. Pádr) 220
Polarographische Bestimmung von Phenolphthalein in pharmazeutischen Zubereitungen (J. Blažek und Z. Stejskal; I. M. Kolthoff und D. J. Lehmicke; G. Dušinský und Z. Gruntová) 222
Beiträge zur Analytik einiger therapeutisch verwendeter Phenothiazinderivate (H. Thieme; H. Bräuniger und R. Hofmann; H. Trabert, H. Thieme; H. Bräuniger und R. Hofmann) 223
Papierchromatographische Trennung und colorimetrische Bestimmung von Santonin in Drogen (M. R. Tulus und A. Ulubelen; P. N. Schürhoff; E. Steinegger und O. Hahn; N. A. Qazilbash) 224
Papierchromatographische Trennung der Glykoside aus Extrakten der Blätter von Digitalis purpurea (K. B. Jensen; K. B. Jensen; K. B. Jensen; K. B. Jensen; H. Knöchel; E. Soos; F. O. Howland, A. T. Warren und L. W. Green) 225
Bestimmung von Theophyllin, Theobromin, Chinin, Analergin (Antistin) und Divascol (Priscol) (B. Buděšínský und E. Vaníčková; B. Buděšínský) . . . 266
Bestimmung von Dihydroxypropyltheophyllin in pharmazeutischen Zubereitungen (K. Söderström) 226
Bestimmung von Pentapyrrolidindihydrotartrat (R. Okken) 227
Bestimmung des Antisepticums Wismut-7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfonat (B. Kakáč und Z. Roubal) 227
Nachweis von 8-Oxychinolin im Rauch (E. Wegner; R. Wahl und O. Heil) . . 228
Bestimmung von Jod und Chlor in Vioform (F. L. Hahn) 228

Seite

Bestimmung von Dimenhydrinat (J. Meulenhoff und J. J. M. van Sonsbeek; C. G. van Arkel und J. Kroonenberg; J. S. Fritz und N. M. Lisicki) . . . 228
Oscillographie von Arecolin, Piperin, Ricin, Brucin und Strychnin (V. Parrák) 229
Polarographische Bestimmung von Atropin (B. Novotný) 229
Colorimetrische Bestimmung von Alkaloiden auf Papierchromatogrammen (H. Trabert; H. Trabert) 229
Bestimmung von Morphin in Mohnpflanzen oder Opium (C. H. van Etten, R. F. Earle, T. A. McGuire und F. R. Senti; J. R. Matchett und J. Levine; S. Pfeifer; H. Böhme und R. Strohecker; E. Wegner; H. Böhme und R. Strohecker) 230
Mutterkornalkaloide (J. Kolšek; J. Kolšek) 231
Wertbestimmung von Strychnosdrogen (K. Jentzsch; K. Jentzsch) 232
Chromatographie und Elektrophorese von curareähnlichen Alkaloiden (G. C. Casinovi, M. Lederer und G. B. Marini-Bettolo; G. B. Marini-Bettolo, M. Lederer und M. A. Jorio; G. B. Marini-Bettolo und M. A. Jorio) 232
Papierchromatographische Identifizierung von blausäurehaltigen Heterosiden (G. Dillemann; L. Guignard) 233
Bestimmung von Penicillin (F. Neuwald und G. Ulex; F. Neuwald und G. Ulex; F. Neuwald und G. Ulex) 233
Papierchromatographische Trennung von Neomyxin B und C (S. C. Pan und J. D. Dutcher; A. Jeane, C. S. Wise und R. J. Dimler; C. V. St. John, D. E. Flick und J. B. Tepe) 235
Bestimmung von Chlortetracyclin und Tetracyclin nebeneinander (J. Doskočil) 235

4. Analyse von biologischem Material

Vergleich der manometrischen Methoden zur Bestimmung von Hydrogenase mit der Deuteriumsaustauschmethode (T. Kameyama, Y. Kondo und N. Tamiya) 78
Durchführung des Phosphatasetestes mit Natrium-p-nitrophenylphosphat (E. Siegenthaler) 79
Direkte und kontinuierliche spektrophotometrische Bestimmung von β-Glucosidase (B. H. J. Hofstee; B. Helferich und H. Lutzmann) 79
Die Glutaminsäure-Oxalessigsäure- und die Glutaminsäure-Brenztraubensäure-Transaminase im Plasma (K. S. Henley und H. M. Pollard) 79
Bestimmung der Polyphenol-Oxydaseaktivität (L. L. Ingraham) 80
Literatur (M. Büchner und W. Schöne; H. M. Rauen; R. Kuhn) 236
Colorimetrische Mikrobestimmung des Phosphors in biologischem Material (J. Carles; Association of Official Agricultural Chemists) 237
Analyse radioaktiver Phosphate in Gehirnextrakten (P. J. Heald) 237
Mikromethode zur Titration nichtspezifischer Kälteagglutinine (G. Trönnberg; G. Trönnberg; J. Ström) 238
Histochemische Ultraviolettreaktion auf ungesättigte Fette (W. D. Belt und E. R. Hayes) 238
Papierchromatographische Bestimmung der Aminosäuren im Urin (L. G. Smirnova und Z. S. Čulkova) 239
Elektrophorese von Kationenproteinen auf Filtrierpapier (K. J. Monty, M. Morrison, E. Alling und E. Stotz; H. G. Kunkel und A. Tiselius) 239
Trennung und Bestimmung der Zuckerkomponenten von Mucoproteinen (A. Gottschalk und G. L. Ada; L. F. Hewitt; J. Badin, C. Jackson und M. Schubert; L. A. Elson und W. T. J. Morgan; N. F. Boas; W. T. J. Morgan und L. A. Elson; Z. Dische; A. Gottschalk; S. Gardell, F. Heljkenskold und A. Rochnovlund) 239
Chromatographische Trennung der Glucuronide von Harn-Ketosterioden (R. W. H. Edwards und A. E. Kellie; R. W. H. Edwards, A. E. Kellie und A. P. Wade; A. Girard und G. Sandulesco) 240
Mikromanometrische Bestimmung der Atmungsgase im Plasma und Gesamtblut (D. A. Holaday und M. Verovsky; S. Natelson; D. D. van Slyke und J. M. Neill) 389
Verfahren zum Harnsammeln für die Ammoniakbestimmung (L. Goldstein, R. Richterich-van Baerle und E. H. Dearborn) 389

Seite

Bestimmung von Chlorid in biologischem Material (V. Chmelař; H. Flaschka und F. Huditz) 389
Anwendung der katalytischen Mikrojodbestimmung auf biologisches Material (F. Lachiver; F. Lachiver und J. Leloup; F. Lachiver) 390
Bestimmung von Serumeisen (T. Peters, T. J. Giovanniello, L. Apt, J. F. Ross und A. P. Trakas; R. E. Peterson) 390
Bestimmung der Serum-Eisenbindungskapazität (T. Peters, T. J. Giovanniello, L. Apt, J. F. Ross und A. P. Trakas) 391
Fehlerbreite verschiedener Blutzuckerbestimmungsmethoden (E. Spode) . . . 391
Bestimmung der Fettsäurekomponenten im Hauttalg (A. T. James und V. R. Wheatley; A. T. James und A. J. P. Martin) 391
Quantitative Papierchromatographie von Lipoiden (J. L. Gellerman und H. Schlenk) 392
Vorkommen und Bestimmung von δ-Aminolävulinsäure und Porphobilinogen im Harn (D. Mauzerall und S. Granick) 392
Gleichzeitige Bestimmung von Phenobarbital (Phenylbarbitursäure) und Diphenylhydantoin im Blut (G. L. Plaa und Ch. H. Hine) 392
Bestimmung von Glutathion in Blut und Geweben (S. K. Bhattacharya, J. S. Robson und C. P. Stewart; J. S. Dohan und G. E. Woodward; R. Albert, E. Buchner und R. Rapp; G. E. Woodward und E. G. Fry) 393
Volumetrische Fibrinbestimmung (F. H. Schulz) 394
Vereinfachte Methode der Anfärbung von Protein in Filtrierpapier (K. Simon) 394
Spektrophotometrische Eiweißbestimmung (W. J. Waddell; G. R. Kingsley) 394
Papierelektrophorese als quantitative Methode zur Bestimmung von Proteinen (W. P. Jencks, M. R. Jetton und E. L. Durrum; F. G. Williams jr., E. G. Pickels und E. L. Durrum; P. Grabar, W. W. Nowinski und B. D. Genereaux; N. C. Ganguli; N. C. Ganguli; G. Kegeles). Mit 2 Textabbildungen 394
Präparative Papierzonenelektrophorese von Eiweiß, photometrische Bestimmung auch eiweißgebundener Hexose und von Mucoprotein (J. Goa; J. Goa; R. J. Winzler, A. W. Devor, J. W. Mehl und I. M. Smyth; L. A. Elson und W. T. Morgan) 397
Polarographie von Eiweißstoffen (E. Paleček; R. Brdička) 398
Fibrinogenbestimmung durch Invertseifentitration (W. Gräf und K. H. Kimbel; F. P. Chinard; K. H. Kimbel und M. Amon) 398
Fibrinogenbestimmung im Blutplasma (A. Hirsch und C. Cattaneo) 399

Namen- und Sachverzeichnis 465

Chemistry Department, Lucknow University, Lucknow, India

Lorentz-Lorenz Expression as a New Analytical Constant for Fats (Ghee) and Oils

Part II*-Ghee

By
A. C. Chatterji and Umesh Chandra

With 1 Figure in the text

(Eingegangen am 15. September 1956)

A number of physico-chemical methods have been employed in the quantitative estimation of adulteration of ghee (butter-fat). However no method based upon a single property can detect adulteration successfully. The task of the analyst has been rendered very difficult these days by the incompleteness of the methods. The difficulty is attributed to the complexity of the composition of ghee. The use of the molecular refraction as a new method of detection of adulteration in mustard oil has been suggested in the part I of this series. In this paper the same method has been applied in the detection of adulteration in ghee by various oils such as hydrogenated, sesame, coco-nut, safflower and mahwa oils.

In order to establish a standard range of variation for the molecular refraction for the pure samples of ghee obtained from different origins, the necessary data has been collected for the samples from all the available sources and under various conditions affecting their constants.

A large number of the samples of ghee prepared at various places of Uttar Pradesh (India), including hill stations, sent to the Public Analyst to the Government of Uttar Pradesh under the pure food act for analysis, were periodically collected by us. Their various constants were determined and were compared with the accepted standards as laid down by the Government of India, Ministry of Food and Agriculture. The results of analysis are given in Table 1 (i) (see p. 3).

As the above samples were collected and stored for different periods of time, there could be some change in the constants; therefore to eliminate this possibility, arrangements were made for the fresh supply of the cream from the milk of different cows and buffaloes separately and ghee was prepared from each sample of milk. The cream of the buffalo and the cow milk was collected from the Co-operative Milk Union, Ltd., Lucknow (India) for five months. As the nature of the animal, food, season,

* Part I see Z. analyt. Chem. **153**, 418 (1956).

grazing etc. count much as far as the analytical constants for ghee are concerned even for the same animal, the supply of cream was resumed from Gopal Dairy Farm, Lucknow and continued for the next seven months. Ghee was prepared from the cream and analysed. The results of analysis of the buffalo and the cow ghee from the two dairies are tabulated in the Table 1 (ii, iii, iv and v).

For a critical study of ghee a particular buffalo (breed "Murrah"), who depended on indoor feeding, was chosen and the procured ghee samples were analysed. Table 1 (vi) include the results.

While collecting the fresh samples so as to assign a standard for the constants of the pure samples of ghee, it was borne in mind that the variation due to diet, seasonal changes[11], weather conditions, change from pasture to indoor feeding, nature[2], the period of location[10] and idiosyncrasy[6] of animals etc. must come into account.

Ghee was also prepared from all the available brands of butter from the foreign countries, inland and local dairies and analysed. The results are tabulated in Table 1 (vii, viii and ix).

After assigning a definite range of variation both for the specific and molecular refractions of ghee obtained from the various sources, the detection of adulteration of ghee by various oils, like hydrogenated, sesame, coco-nut, safflower and mahwa oils, was investigated. The method followed has been to investigate if the law of additivity is obeyed by the various mixtures of ghee and the said adulterants in varying proportions.

The limit of minimum adulteration which produces a distinct difference in molecular refraction was taken as the lowest limit of detection of adulteration.

Experimental

The samples were obtained by heating the cream or the butter over a water-bath till the fatty material settled down. The clear liquid was filtered by an ordinary filter paper.

Special care was taken while preparing the samples that they should have the composition nearest to those available in the market so that the present method may not be of only theoretical importance but it should be utilised for analytical purposes.

In determining Reichert-Wollney value the method was followed, as recommended by the Analytical Methods Committee of the S.P.A.[1], using alcohol as the medium of saponification.

Refractive index, density, iodine, B.R. and saponification values were determined in the same way as in the Part I.

The molecular weights of ghee and the various oils used for adulterating ghee were calculated by accepting their compositions as done by other workers[3,4,5,8,9,12] on the same grounds as referred in Part I.

Discussions

The results of analysis of ghee obtained from various sources are tabulated in Table 1.

Table 1. *Summary of the analytical constants for the ghee samples obtained from the various sources*

Sl. No.	Samples	Source	No. of samples	B.R. Value at 40° C	Sap. Value	I. Value	R.W.	Density at 40° C	Ref. Index 40° C	Sp. Ref.	Mol. Ref.
i	Collected in 19 months	P.A.Department Lucknow (India)	100	39.8— 44.0	—	—	27.45— 40.27	0.90959— 0.91316	1.45247— 1.45549	0.29636— 0.29794	221.08— 222.26
ii	Buff. Ghee collected in 5 months	C.M.U. Lucknow	49	—	—	—	—	0.90952— 0.91254	1.45267— 1.45449	0.29611— 0.29773	220.90— 221.11
iii	Buff. Ghee collected in 7 months	G.D.F. Lucknow	60	—	—	—	—	0.90952— 0.91254	1.45267— 1.45476	0.29611— 0.29782	220.90— 222.17
iv	Cow Ghee collected in 5 months	C.M.U. Lucknow	51	—	—	—	—	0.90949— 0.91260	1.45339— 1.45396	0.29645— 0.29813	221.15— 221.41
v	Cow Ghee collected in 7 months	G.D.F. Lucknow	58	—	—	—	—	0.91001— 0.91158	1.45339— 1.45517	0.29672— 0.29792	221.35— 222.25
vi	Buff. (Murrah) collected in 12 months	G.D.F. Lucknow	72	—	—	—	—	0.91001— 0.91260	1.45271— 1.45517	0.29646— 0.29792	221.16— 222.25
vii	Foreign	market (Butter)	15	42.2— 44.2	223.4— 229.9	31.4— 38.4	30.66— 35.32	0.90959— 0.91216	1.45396— 1.45541	0.29686— 0.29795	220.95— 222.27
viii	Inland	market (Butter)	21	40.07— 42.2	224.2— 228.7	29.2— 35.4	36.22— 43.82	0.91039— 0.91168	1.45291— 1.45468	0.29675— 0.29728	221.38— 221.77
ix	Local	market (Butter)	15	41.6— 42.5	224.4— 230.5	30.2— 33.8	30.75— 35.31	0.91042— 0.91166	1.45364— 1.45424	0.29689— 0.29741	221.48— 221.87

The range of variation of the molecular refraction of ghee is very narrow as it appears from the last column of this Table.

With a view to determine the adulteration of hydrogenated vegetable oils of different brands, the specifications of which were determined and the value given for this oil is a mean of fifty values differing from each other very slightly. The results of the analysis of the mixtures of ghee and hydrogenated oil (Dalda) in varying proportions are given in Table 2.

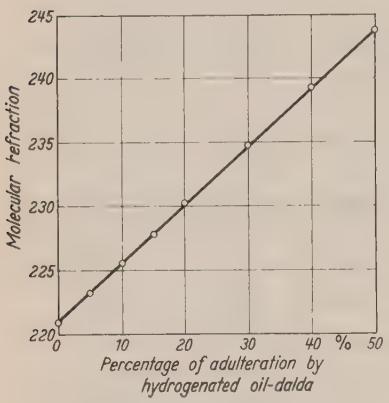


Fig. 1. Molecular Refraction of Ghee (Adulterated by Vegetable Oil-Dalda)

For the sake of convenience, the values of the various constants of the pure ghee and the hydrogenated oils are given separately in this table. The values refer to the pure sample of a particular brand (Dalda) of the hydrogenated oil which was used in preparing the mixtures.

It is noticed that the law of additivity is strictly obeyed by the various mixtures of ghee with the adulterants as it is evident from the graph which is found to be a straight line, obtained by plotting the percentages of adulteration with the corresponding values of molecular refractions (Fig. 1).

The observed and the calculated values of the specific and the molecular refractions, based on mixture law, were calculated for 1% of adulteration and the results obtained for the various mixtures are given in Table 3.

It has been established from the values of molecular refraction of ghee from varying sources, given in Table 1 lie between 220.90—222.41 with the maximum deviation of 1.51. Now the detection of adulteration of Dalda in ghee to the extent of 4.5% is possible using the Table 2 in the same manner as it has been shown in the Part I in the case of mustard oil.

Similar observations were made with the other adulterants like sesame, coco-nut, safflower and mahwa oils.

Exactly similar calculations have been made with the said adulterants both for specific and molecular refractions and the results are tabulated in Table 4 (see p. 6).

The limits of detection of adulteration with the other constants have been calculated by comparing the values of the standards as prescribed by the Government of India, Ministry of Food and Agriculture, under the name "Agg Mark". The results are tabulated in Table 5 (see p. 6).

Attempts have been made to increase R.W. of the adulterated samples of ghee with the use of the volatile and water-soluble substances like tri-acetin, amylacetate and tri-butyrine[7]. The longer the period given for

Table 2. *Showing the extent of detection of adulteration of the buffalo ghee with an adulterant frequently employed in the market. Various mixtures of buffalo ghee and a hydrogenated oil (Dalda)*

Sample %	B.R. Value at 40° C	Sap. Value	I. Value	R.W.	Density at 40° C	Ref. Index at 40° C	Sp. Ref. (r)	Calculated average increase of Sp. Ref. for 1% adulteration	Mol. Ref. (R)	Calculated average increase of Mol. Ref. for 1% adulteration
Ghee (Pure)	40.0	225.2	32.0	35.00	0.91266	1.45303	0.29617	—	220.94	—
5	40.3	223.0	34.0	33.53	0.91221	1.45344	0.29655	0.00007	223.24	0.46
10	41.2	221.6	36.0	31.62	0.91192	1.45380	0.29685	0.00005	225.48	0.45
15	41.5	219.0	37.8	30.21	0.91132	1.45420	0.29727	0.00008	227.83	0.47
20	42.4	217.8	39.0	28.30	0.91073	1.45456	0.29767	0.00009	230.15	0.46
30	43.5	214.0	44.1	25.21	0.91003	1.45533	0.29833	0.00007	234.72	0.46
40	44.7	210.1	48.0	21.92	0.90937	1.45601	0.29893	0.00006	239.27	0.46
50	45.9	206.0	52.0	18.51	0.90884	1.45677	0.29954	0.00006	243.82	0.46
'Dalda'	51.6	187.2	71.8	2.17	0.90498	1.46081	0.30311	—	267.34	—
Accepted standards "Agg mark" (According to the notification, Ministry of Agriculture, Government of India, New Delhi, the 21st October 1950)										
Ghee	40.0 to 43.0	220.0 to 235.0	28.0 to 32.0	28.0 to 40.0		1.4524 to 1.4545				

Table 3. *Showing the comparison of the observed and the calculated values of the specific and the molecular refractions for the various mixtures of buffalo ghee and a hydrogenated oil (Dalda)*

Sample %	Sp. Ref. of the mixtures with an average increase for 1% of adulteration			Mol. Ref. of the mixtures with an average increase for 1% of adulteration		
	Observed	Calculated	Difference	Observed	Calculated	Difference
5	0.29655	0.29652	0.00003	223.24	223.26	0.02
10	0.29685	0.29687	0.00002	225.48	225.58	0.10
15	0.29727	0.29721	0.00006	227.83	227.90	0.07
20	0.29767	0.29756	0.00011	230.15	230.22	0.07
30	0.29833	0.29825	0.00008	234.72	234.86	0.14
40	0.29893	0.29895	0.00002	239.27	239.50	0.23
50	0.29954	0.29964	0.00010	243.82	244.14	0.32

saponification, the higher is R.W. obtained due to the depolymerisation of the acids. Further work on this is in progress.

Note. Ghee (German: Butterfett).

In Eastern Countries, on account of the high temperatures which prevail, this stable form of butter-fat largely takes the place of ordinary butter, more specifically for cooking purposes. It is prepared by inoculating freshly boiled milk with sour milk, and, after curdling has taken

Table 4. *Showing the sensitivity of the present method*

Name of adulterant	Sensitivity when the applied constant is	
	specific refraction %	molecular refraction %
Hydrogenated Oil "Dalda"	23.5	4.5
Sesame Oil	21.0	3.5
Coco-nut Oil	1.0	0.5
Safflower Oil	21.0	3.5
Mahwa Oil	28.0	4.5

Table 5. *Showing the sensitivity of the other known methods*

Name of adulterant	Applied constant	Percentage indetectible %	Applied constant	Percentage indetectible %
Hydrogenated Oil . .	B.R.-value	25.0	Sap.-value	13.0
Sesame Oil	,,	19.0	,,	14.0
Coco-nut Oil	,,	5.0	,,	34.0
Safflower Oil	,,	11.0	,,	17.5
Mahwa Oil	,,	40.0	,,	17.5

place, churning in a somewhat primitive manner. The fat so obtained is skimmed off, allowed to become somewhat rancid, and then heated in earthen pots until the water has evaporated. The fat clarifies on standing, and when sufficiently clear is run off from the sediment and constitute "Ghee". It is also prepared by churning the milk into cream. The cream is kept at 30° C for ripening and on heating this cream ghee is obtained. It is, therefore, the Indian name for the clarified butter-fat, usually of the milk of the cow or buffalo; sometimes milks of other mammals, e.g., goat, sheep, camel, etc., are also used in its production, but these are referred to specifically. Ghee occupies a very important position in the daily life in India. The use of ghee is not confined to India alone, but in various tropical countries under different names*.

One of the authors (UMESH CHANDRA) is obliged to late Sri M. R. NAYAR, Reader Chemistry Department, University of Lucknow, and Sri S. C. ROY, Public Analyst to the Government of Uttar Pradesh, for helpful suggestions.

* BOLTON and RAVIS: Analyst **35**, 343 (1910); **36**, 392 (1911).

Our thanks are due to Sri K. C. Tewari, Proprietor, Gopal Dairy Farm, Luckow, and Sri R. Singh, Manager, Co-operative Milk Union, Ltd., Lucknow, for keen interest in collection of samples.

References

[1] Analyt. Methods Committee, S.P.A.: Analyst **61**, 404 (1936). — [2] Baumert, G., and F. Falke: Z. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel **1**, 665 (1898); c.f. also Ruffin, A.: Ann. Chim. anal. appl. **4**, 383 (1899). — Spallanzani, P., and Pizzi: Staz. Sper. agrar. ital. **38**, 257. — [3] Bhattacharya, R., and T. P. Hilditch: Analyst **56**, 161 (1931). — [4] Brushell, W. J., and T. P. Hilditch: J. Soc. chem. Ind. **57** T, 48 (1938). — [5] Collin, G., and T. P. Hilditch: J. Soc. chem. Ind. **47** T, 261 (1928). — [6] Einecke, A.: Mitt. Landw. Inst. Univ. Breslau **2**, 559 (1903); cf. Z. analyt. Chem. **44**, 799 (1905). — Fischer, K.: Z. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel **10**, 338 (1905); cf. Z. analyt. Chem. **44**, 785 (1905). — [7] Elsdon, G. D., and G. H. Walker: Richmond's Dairy Chemistry, Edit. 4, p. 176. — Godbole, N. N., and Sadgopal: Butter-Fat (Ghee), Edit. 2, p. 59. — [8] Hilditch, T. P., M. B. Ichaporia, and H. Jasperson: J. Soc. chem. Ind. **57** T, 363 (1938). — [9] Hilditch, T. P., and R. C. Jones: J. Soc. chem. Ind. **53** T, 13 (1934). — Hilditch, T. P., and H. M. Tompson: J. Soc. chem. Ind. **56** T, 434 (1937). — [10] Paal, C., and C. Amberger: Z. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel **17**, 44 (1909); cf. Z. analyt. Chem. **49**, 645 (1910). — Smetham, A.: Analyst **34**, 304 (1909). — Spallanzani, P., and Pizzi: Milch-Ztg. **1889**, 461, 483. — Swaving, A. J.: Landwirtsch. Versuchsstat. **39**, 127 (1891). — Swaving, A. J.: Z. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel **10**, 80 (1905); **11**, 505 (1906); cf. Z. analyt. Chem. **44**, 794 (1905); **49**, 775 (1910). — Vieth, P.: Milch-Ztg. **28**, 785 (1899). — [11] Siegfeld M.: Z. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel **17**, 170 (1909); cf. Z. analyt. Chem. **49**, 775 (1910). — [12] Zukervanik, J.: Acta Univ. Asiae Med. **6**, 3 (1928); Brit. chem. Abstr., B **1929**, 402.

Prof. Dr. A. C. Chatterji, Head of the Department of Chemistry,
Lucknow University, Lucknow, India

Studies on Paper Chromatography

II.*

Rhythmicity on Impregnated Filter Papers

By

A. C. Chatterji and Hari Bhagwan

With 4 Figures in the text

(Eingegangen am 12. November 1956)

Introduction

Chromatograms often show rings of single or reacted substances. Gapon and Belen'kaya[2] observed that after the filtration of a solution of two metal nitrates through a column of alumina or silica gel, the iodide zones contract to rings or become separated by a colourless zone.

* Part I see Z. analyt. Chem. **149**, 339 (1956).

Pfitzner[6] obtained circular rings of the dye palatinechtmarineblau (BASF) in his paper chromatogram. In view of a large amount of work on periodic precipitation by diffusion done in this laboratory, these observations created special interest and as such we undertook a study of ring formation with impregnated filter papers used ordinarily for chromatographic separation. Shemyakin[8], in fact, has formulated the importance of chromatographic adsorption for the formation of rhythmic structures, whereas, Weil[9] places them in a special category of chromatograms. Weller[10] has also contributed a paper on "Vector like patterns in chromatography with parallel rows of adsorbent on filter paper".

So far impregnated agar-agar, gelatin, starch or silicic acid columns have been used to study rhythmicity. Schramm[7] working on periodic precipitations reached the conclusion that cellulose shows a behaviour very similar to other types of gels, which give rise to the ring formation. Liesegang also obtained concentric rings of acid fuchsin[3] and cobalt chromate[4] on paper. Recently Packter[5] in a two dimensional study of rhythmicity has observed that cellulose is a very suitable medium for following the rhythmic precipitation of many salts.

In the present communication $Pb(NO_3)_2$ and KI impregnated strips of Whatman No. 1 filter-paper, with and without colloids as the fixing agents, have been used to study the precipitation phenomenon. The strips have been developed in a solvent following the technique of ascending chromatography. Conditions in which chromatographic observations i. e. measurement of 'S', the spreading factor, and 'R_f' value is possible on such strips have been reported in a previous communication[1]. Further work with alcohol-water mixtures as solvents has been carried out. Conditions characterising the formation of rhythmic precipitates or uniform bands are described here.

Experimental

Whatman No. 1 filter-paper strips (30 × 2.5—3 cm) were used. They were dipped in the impregnating solution leaving 6–7 cm of the strip at one end unimpregnated. The extra solution was allowed to drain off and the strips were dried in an oven at 45 ± 1°C.

The strips were impregnated

(i) without colloid i. e. with various concentrations of the precipitating agent, and

(ii) with colloid i. e.

(a) with fixed concentration of the precipitating agent + varying concentration of colloid, or

(b) with fixed concentration of the colloid + varying concentration of the precipitating agent.

KI or $Pb(NO_3)_2$ were used as the impregnating agents and agar-agar, gelatin and starch as colloidal fixing agents. 1–40% solutions of the precipitating agent and 1–5% colloid solutions were studied.

The unimpregnated end of the dried strips was cut to 3 cm; 1 cm below the line of impregnation a pencil line was drawn. These strips were then treated in two ways:

(a) They were spotted with various concentrations of the reactant (0.005 ml kept from a capillary pipette) other than the precipitating agent, i. e. KI in the case of $Pb(NO_3)_2$ impregnated strips and $Pb(NO_3)_2$ in the case of KI impregnated strips. These were then developed in aqueous mixtures (50% v/v) of distilled methyl, ethyl, n-propyl and isopropyl alcohol used as the solvent.

(b) They were developed in aqueous solution of the reactant other than the precipitating agent i. e. KI in the case of $Pb(NO_3)_2$ impregnated strips and $Pb(NO_3)_2$ in the case of KI impregnated strips. 1–40% solutions were thus studied, both as solvents and as impregnating agents.

The strips were developed in the solvents by using a hooked brass disc with a stand, a glass-sheet, a bell-jar and 50 ml beakers set together for ascending chromatography. The edge of the bell-jar was greased to make the chamber air-tight.

After about 2 hours of development the band of the precipitate is fully formed. The nature of the band under different conditions is described below.

Results and Discussion

The impregnated and the spotted strips, which were developed with water-alcohol mixtures as the solvent gave uniform bands of PbI_2 precipitate. In these cases measurement of 'S' factors and 'R_f' values is possible. They have been tabulated as follows:

1. Unimpregnated papers:

(a) Spotted with different concentrations of KI and detected by spraying 2% $Pb(NO_3)_2$ after development. See Table 1.

(b) Spotted with different concentrations of $Pb(NO_3)_2$ and detected by spraying 2% KI after development. See Table 2 (see p. 10).

2. Papers impregnated with the precipitating agent:

(a) Papers impregnated with 10% KI, spotted with different concentrations of $Pb(NO_3)_2$. See Table 3 (see p. 10).

(b) Papers impregnated with 10% $Pb(NO_3)_2$, spotted with different concentrations of KI. See Table 4 (see p. 10).

Table 1. *'S' and 'R_f' Values of PbI_2 Band on Unimpregnated Strips, spotted by Different Concentrations of KI, developed by Alcohol : Water v/v 1:1 Mixture and detected by 2% $Pb(NO_3)_2$*

Solvent	Value	Concn. of KI-soln. 40%	30%	20%	10%	5%
Methyl alcohol : water (1 : 1)	'S'	2.6	2.3	2.1	1.7	1.4
	'R_f'	0.82	0.84	0.85	0.87	0.88
Ethyl alcohol : water (1 : 1)	'S'	1.7	1.6	1.5	1.4	1.2
	'R_f'	0.89	0.88	0.88	0.88	0.87
N-propyl alcohol : water (1 : 1) . . .	'S'	1.6	1.5	1.4	1.0	1.0
	'R_f'	0.85	0.86	0.88	0.90	0.91
Isopropyl alcohol : water (1 : 1) . .	'S'	1.5	1.5	1.3	1.1	0.8
	'R_f'	0.86	0.88	0.89	0.90	0.90

Table 2. *'S' and 'R_f' Values of PbI_2 Band on Unimpregnated Strips, spotted by Different Concentrations of $Pb(NO_3)_2$, developed by Alcohol : Water v/v 1:1 Mixture and detected by 2% KI*

Solvent	Value	Concn. of $Pb(NO_3)_2$-soln.				
		40%	30%	20%	10%	5%
Methyl alcohol : water (1 : 1)	'S'	1.8	1.5	1.2	1.0	0.9
	'R_f'	0.80	0.81	0.82	0.83	0.85
Ethyl alcohol : water (1 : 1)	'S'	1.5	1.2	1.1	—	—
	'R_f'	0.84	0.83	0.82	—	—
N-propyl alcohol : water (1 : 1) . . .	'S'	1.3	1.1	1.0	0.7	0.4
	'R_f'	0.84	0.87	0.87	0.90	0.90
Isopropyl alcohol : water (1 : 1) . .	'S'	1.4	1.2	1.0	0.7	0.5
	'R_f'	0.86	0.85	0.86	0.90	0.90

Table 3. *'S' and 'R_f' Values of PbI_2 on Papers Impregnated with 10% KI and spotted with Different Concentrations of $Pb(NO_3)_2$ and developed in Alcohol :Water v/v (1:1) Mixture*

Solvent	Value	Concn. of $Pb(NO_3)_2$-soln.				
		40%	30%	20%	10%	5%
Methyl alcohol : water (1 : 1)	'S'	8.3	8.0	7.5	7.5	—
	'R_f'	0.36	0.35	0.33	0.32	—
Ethyl alcohol : water (1 : 1)	'S'	7.0	6.5	6.0	5.2	4.8
	'R_f'	0.36	0.36	0.33	0.31	0.29
N-propyl alcohol : water (1 : 1) . . .	'S'	4.3	3.9	3.7	3.6	3.5
	'R_f'	0.38	0.37	0.36	0.36	0.40
Isopropyl alcohol : water (1 : 1) . .	'S'	4.9	4.7	4.5	4.3	3.9
	'R_f'	0.39	0.39	0.38	0.38	0.37

Table 4. *'S' and 'R_f' Values of PbI_2 on Papers Impregnated with 10% $Pb(NO_3)_2$ spotted with Different Concentrations of KI and developed in Alcohol : Water v/v (1:1) Mixture*

Solvent	Value	Concn. of KI-soln.				
		40%	30 %	20%	10%	5%
Methyl alcohol : water (1 : 1)	'S'	6.8	5.3	3.2	1.4	1.0
	'R_f'	0.31	0.25	0.14	0.07	0.04
Ethyl alcohol : water (1 : 1)	'S'	4.9	4.0	2.9	1.9	1.1
	'R_f'	0.28	0.23	0.19	0.14	0.09
N-propyl alcohol : water (1 : 1) . . .	'S'	3.8	3.4	2.7	1.2	0.5
	'R_f'	0.37	0.36	0.28	0.09	0.05
Isopropyl alcohol : water (1 : 1) . .	'S'	4.3	3.6	2.5	1.8	2.0
	'R_f'	0.42	0.39	0.23	0.18	0.18

Table 5. *'S' and 'R_f' Values of PbI_2 on Papers Impregnated with 1% Agar-agar + 10% KI, spotted with Different Concentrations of $Pb(NO_3)_2$ and developed in Alcohol : Water v/v (1:1) Mixture*

Solvent	Value	Concn. of $Pb(NO_3)_2$-soln.				
		40%	30%	20%	10%	5%
Methyl alcohol : water (1 : 1)	'S'	—	—	2.3	1.7	0.9
	'R_f'	—	—	0.12	0.09	0.06
Ethyl alcohol : water (1 : 1)	'S'	—	—	1.8	1.4	1.0
	'R_f'	—	—	0.13	0.11	0.06
N-propyl alcohol : water (1 : 1) . . .	'S'	—	—	2.3	2.0	1.5
	'R_f'	—	—	0.21	0.19	0.15
Isopropyl alcohol : water (1 : 1) . .	'S'	—	—	1.8	1.5	1.2
	'R_f'	—	—	0.14	0.12	0.11

Table 6. *'S' and 'R_f' Values of PbI_2 on Papers Impregnated with 1% Agar-agar + 10% $Pb(NO_3)_2$, spotted with Different Concentrations of KI and developed in Alcohol : Water v/v (1:1) Mixture*

Solvent	Value	Concn. of KI soln.				
		40%	30%	20%	10%	5%
Methyl alcohol : water (1 : 1)	'S'	2.6	2.1	2.0	1.2	1.0
	'R_f'	0.19	0.16	0.14	0.11	0.08
Ethyl alcohol : water (1 : 1)	'S'	2.4	2.1	1.8	1.3	1.1
	'R_f'	0.24	0.20	0.18	0.11	0.09
N-propyl alcohol : water (1 : 1) . . .	'S'	2.7	2.4	1.8	1.6	1.2
	'R_f'	0.24	0.19	0.15	0.13	0.11
Isopropyl alcohol : water (1 : 1) . .	'S'	2.6	1.9	1.8	1.6	1.1
	'R_f'	0.21	0.17	0.15	0.11	0.07

3. Papers impregnated with the precipitating agent and colloid:

(a) Papers impregnated with 1% agar-agar + 10% KI and spotted with different concentrations of $Pb(NO_3)_2$. See Table 5 and Fig. 1 (see p. 12).

(b) Papers impregnated with 1% agar-agar + 10% $Pb(NO_3)_2$ and spotted with different concentrations of KI. See Table 6.

Papers impregnated with colloid only did not give satisfactory results. All these strips were developed in 50% v/v aqueous alcoholic mixtures.

The 'R_f' and 'S' values listed in the tables are the mean of several determinations run on strips of different sheets of papers impregnated at different times. In most cases the 'R_f' value was reproducible to $\pm$ 0.02; the 'S' factors varied by 0.5. It has been observed that fluctuations in the values are more marked when $Pb(NO_3)_2$ diffuses through the strips. In unimpregnated strips the tailing of $Pb(NO_3)_2$ spot occurs. Where the fluctuations were more marked the 'R_f' and 'S' values have not been reported.

As reported earlier the 'S' and 'R_f' values generally decrease with the lower concentration of the spotting solution. In those cases, where 'S' decreases but 'R_f' increases, the band becomes shorter but is shifted a little from the line of impregnation, from where the distance of the solvent front was measured. 'R_f' then becomes greater, as it has been calculated from this formula:

$R_f = (A/2 + B)/S$

where, A = band width,

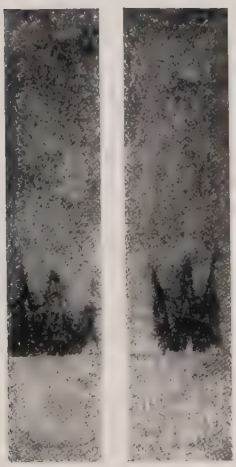
B = distance of the lower end of the band from the line of impregnation, and

S = distance of the solvent front from the line of impregnation.

Other important observations regarding these bands are as follows:

(a) In the $Pb(NO_3)_2$ impregnated papers the fall in 'S' and 'R_f' values is more abrupt and regular. In the KI impregnated strips the respective decrease in 'S' and 'R_f' values with decreasing concentration of spotting solution is less marked.

(b) The uniformity of bands increases with the higher percentage of alcohol in their aqueous mixtures. The 'S' factors are generally higher for methyl alcohol and the least with the propyl alcohols.



a *b*

Fig. 1. Uniform bands of PbI_2 on filter paper strips impregnated with 10% KI + 1% agar-agar, spotted with 0.005 ml of 10% $Pb(NO_3)_2$ and developed in *a* n-propyl alcohol and *b* isopropyl alcohol 50% v/v aqueous mixture

(c) Higher concentration of the impregnating agent and of colloid along with higher concentration of the spotting solution disturb the uniformity of the PbI_2 band.

The conditions favouring non-uniform distribution of the precipitate were further exaggerated in order to form rhythmic structures on paper. Instead of spotting the strips with the drop of the reactant, the reactant solution was allowed to diffuse. When 40% $Pb(NO_3)_2$ solution was diffused through 40% KI impregnated strips (dried below 35° C), the band of precipitate formed showed some dense zones of the precipitate. In order to clear the precipitate covering the rings, it was washed thoroughly with distilled water and then repeatedly dipped in warm water to dissolve finer particles of PbI_2. Beautiful rings with clear interspaces are obtained. See Fig. 3.

The rhythmic precipitate can be obtained by reversing this process as well. When 30% KI was diffused through 30% $Pb(NO_3)_2$ impregnated

filter papers and the strip was subjected to similar treatment, as mentioned above, curved rings were observed. See Fig. 2.

Fig. 2

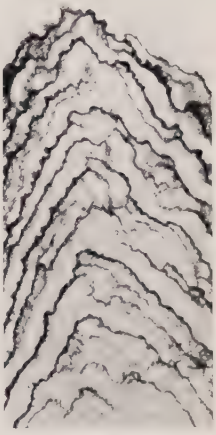


Fig. 3

Fig. 2. PbI_2 rings on filter paper strip impregnated with 30% $Pb(NO_3)_2$ and developed in 30% KI solution. See Table 7 No. 1

Fig. 3. PbI_2 rings on filter paper strip impregnated with 40% KI and developed in 40% $Pb(NO_3)_2$ solution. See Table 7 No. 2

The characteristics of colloid impregnated strips on which rhythmic precipitates were obtained, are tabulated in Table 7 (see p. 14). In all these cases the clear interspaces are obtained without washing the strip and they are vertical i. e. in the same direction as the flow of the solvent. Circular paper chromatography with impregnated Whatman No. 1 filter paper under exactly the same conditions confirmed this observation. A marked increase in rhythmicity is noted when the diffusing solution contains

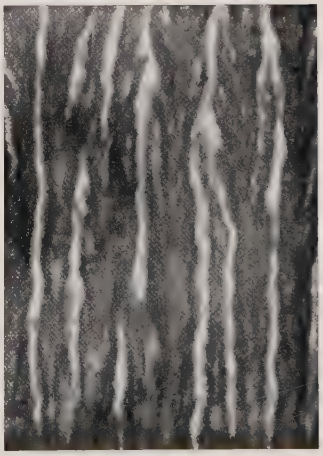


Fig. 4. Vertical bands of PbI_2 with clear interspaces on filter paper strip impregnated with 3% agar-agar + 1% KI and developed in 10% KNO_3 + 20% $Pb(NO_3)_2$ as solvent. See Table 7 No. 6

Table 7. *A Summary of Conditions in which Rhythmic Structures are obtained on Impregnated Filter Papers*

Serial No.	Strips impregnated by	Strips kept in solvent	Time in hrs.	Brief description
1	30% $Pb(NO_3)_2$	30% KI	2	After washing curved rings are clear.
2	40% KI*	40% $Pb(NO_3)_2$	2	After washing horizontal rings are clear.
3	3% A.A. + 1% KI	2% $Pb(NO_3)_2$ + 10% KNO_3	2	Broad vertical bands.
4	3% A.A. + 1% KI	5% $Pb(NO_3)_2$ + 10% KNO_3	2	Less broad vertical bands.
5	3% A.A. + 1% KI	10% $Pb(NO_3)_2$ + 10% KNO_3	2	Fine vertical bands.
6	3% A.A. + 1% KI	20% $Pb(NO_3)_2$ + 10% KNO_3	2	Finer vertical bands (see Fig. 4, p. 13).
7	4% A.A. + 1% KI	10% $Pb(NO_3)_2$ + 10% KNO_3	2	Broad vertical bands.
8	5% A.A. + 1% KI	10% $Pb(NO_3)_2$ + 10% KNO_3	6	Broader vertical bands.
9	3% A.A. + 2% KI	10% $Pb(NO_3)_2$ + 10% KNO_3	2	Disturbed rhythmicity.
10	3% A.A. + 3% KI	10% $Pb(NO_3)_2$ + 10% KNO_3	2	More disturbed rhythmicity.
11	3% A.A. + 4% KI	10% $Pb(NO_3)_2$ + 10% KNO_3	2	No rhythmicity.
12	3% A.A. + 5% KI	10% $Pb(NO_3)_2$ + 10% KNO_3	2	No rhythmicity.
13	5% G + 1% KI	1% $Pb(NO_3)_2$ + 10% KNO_3	1	Thick broad vertical bands.
14	5% G + 1% KI	5% $Pb(NO_3)_2$ + 10% KNO_3	1	Thick broad vertical bands.
15	5% S + 1% KI	10% $Pb(NO_3)_2$ + 10% KNO_3	1	Branched thick vertical bands.
16	3% A.A. + 1% $Pb(NO_3)_2$	10% KNO_3 + 5% KI	2	Branched fine vertical bands.
17	3% A.A. + 1% $Pb(NO_3)_2$	10% KNO_3 + 1% KI	2	Separate spots of ppt. with clear interspaces.

* Dried at 30°C.

Note: A.A. = agar-agar, G = gelatin, S = starch.

10% KNO_3 also. The important observations regarding rhythmic precipitates on colloid impregnated papers are as follows:

1. Higher concentration of colloid but lower concentration of the precipitating agent favours rhythmicity. A marked decrease of it is noted when the concentration of the precipitating agent is increased in the impregnating solution.

2. In the strips impregnated without colloid, rhythmic structures are obtained at the high concentration of 30% and 40% solution, but rhythmicity is noted at a much lower concentration of the precipitating agent and the diffusing solution in strips impregnated with colloid. In these cases the vertical bands obtained are much thicker than the bands obtained in the case of strips impregnated with the precipitating agent only.

3. With the increase in the concentration of the diffusing cation solution the distance between vertical bands decreases. The vertical bands formed at higher concentration are finer as compared to the lines obtained at lower concentration.

4. With the increase in the concentration of colloid the rise of the diffusing solution is slower and the origin of the vertical bands becomes closer.

5. The pattern of rhythmic structures remains the same with the change in the nature of colloid, rhythmic bands being obtained in slightly varying conditions.

Conclusion

A study with filter paper strips partially impregnated with the precipitating agent with or without colloid as the fixing agent reveals that in the case of spotted strips run in aqueous alcoholic mixture as the solvent, uniform bands of the precipitate are formed. In these cases, chromatographic observations such as measurement of 'S' and 'R_f' values is possible. Rhythmic structures can also be obtained with these strips when the reactant solution is used as the solvent. In the absence of colloids rhythmic structures are obtained at a high concentration and the bands obtained have to be washed and repeatedly dipped in hot water in order to clear the structure of rings present underneath. In the presence of colloid, rhythmic vertical bands are obtained at a much lower concentration and the clear interspaces are visible even without washing. Thus an independent method for obtaining rhythmic structures on filter paper with a technique very similar to chromatography has been developed.

References

[1] Chatterji, A. C., and H. Bhagwan: Z. anal. Chem. **149**, 339 (1956). — [2] Gapon, E. N., and I. M. Belen'kaya: Kolloid Ž. **14**, 323 (1952) [Russisch]. — [3] Liesegang, R. E.: Kolloid-Z. **109**, 16 (1944). — [4] Liesegang, R. E.: Kolloid-Z. **109**, 19 (1944). — [5] Packter, A.: J. chem. Soc. (London) **1955**, 1180. — [6] Pfitzner, H.: Coloured plate IV in "Paper Chromatography" by F. Cramer. New York: Macmillan & Co. Ltd. 1955. — [7] Schramm, G.: Kolloid-Z. **108**, 166 (1944). — [8] Shemyakin, (Šemjakin), F. M.: Kolloid Ž. **12**, 392 (1950) [Russisch]. — [9] Weil, H.: Atomics, Atomic Technol. **4**, 286 (1953). — [10] Weller, G. L. jr.: Chromatography Bull. **1**, No. 4, 13 (1951).

Prof. Dr. A. C. Chatterji, Head of the Department of Chemistry,
Lucknow University, Lucknow, India

Aus dem Scientific Research Institute, Ltd., Hongo, Tokyo (Japan)

Über eine Methode zur qualitativen Analyse von Al_2O_3-ThO_2-Gemischen mit Hilfe von Röntgenstrahlenmikroskopie und Elektronenbeugung

Von

Shigeto Yamaguchi

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 14. November 1956)

Ein mechanisches Gemenge, das aus Pulvern von Al_2O_3 und ThO_2 bestand, diente als Versuchsprobe (Gewichtsverhältnis $Al_2O_3 : ThO_2$ 1 : 10). Ein Röntgenstrahlenmikroskop wurde nach dem Cosslettschen Verfahren eingestellt, um Schatten der Objekte ungefähr 10fach vergrößert zu beobachten[1]. Die ausgesandten Röntgenstrahlen mit Wellenlängen von 1—2 Å durchdringen die Teilchen (Al_2O_3), die aus den leichteren Elementen bestehen. Dagegen werden sie in den schwereren Teilchen (ThO_2) stark absorbiert. Diese Erscheinung nimmt man auf dem in Abb. 1 wiedergegebenen Röntgenbild wahr. In der Abbildung sind die dunklen Teilchen als ThO_2 und die hellen Körner als Al_2O_3 zu identifizieren.

Die in Abb. 2 (a) und (b) dargestellten Elektronenbeugungsdiagramme wurden an der der Abb. 1 entsprechenden Versuchsprobe aufgenommen. In Abb. 2 (a) mit den weicheren Elektronen (Wellenlänge: 0,050 Å) erscheinen die für γ-Al_2O_3 (Gitterkonstante des kubischen Gitters: 7,90 Å) charakteristischen Ringe stärker als die für ThO_2. In Abb. 2 (b) mit den härteren Elektronen (Wellenlänge: 0,026 Å) werden dagegen die Ringe von ThO_2 (Gitterkonstante des Gitters von CaF_2-Typ: 5,59 Å) stärker als in Abb. 2 (a), da die harten Röntgenstrahlen imstande sind, auch die schwereren Teilchen zu durchdringen. Mit Hilfe von Röntgenstrahlenschattenmikroskopie und Elektronenbeugung kann man auf diese Weise ein pulvriges mechanisches Gemenge analysieren, das aus schwereren und leichteren Elementen besteht.

Der Autor möchte hier Herrn Dr. V. E. Cosslett (Cavendish Laboratory, England), Dr. W. J. Oosterkamp (Philips Research Laboratories, Niederlande) und Dr. T. Hori (Shimadzuseisakusho Ltd., Japan) für die Bereitstellung des Röntgenstrahlenmikroskops seinen herzlichen Dank ausdrücken.

Literatur

[1] Cosslett, V. E., and W. C. Nixon: J. appl. Physics **24**, 616 (1953).

Sh. Yamaguchi, Scientific Research Institute, Ltd., 31 Kamifuji (Hongo), Tokyo (Japan)

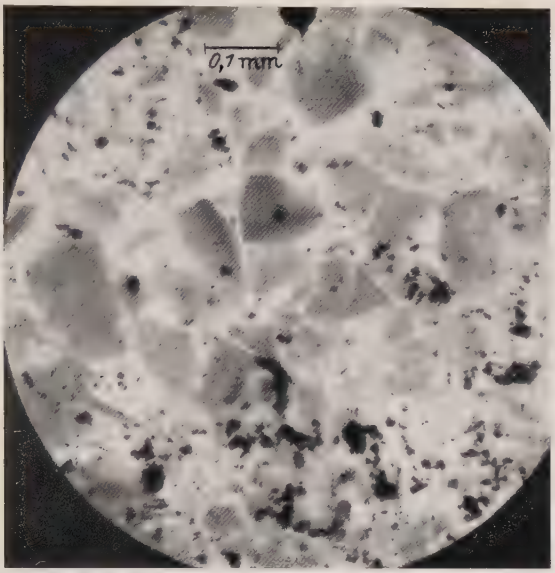


Abb. 1. Röntgenbild von Al_2O_3-ThO_2. Dunkle Teilchen: ThO_2, helle Körner: Al_2O_3. Positiv 10fach nachvergrößert

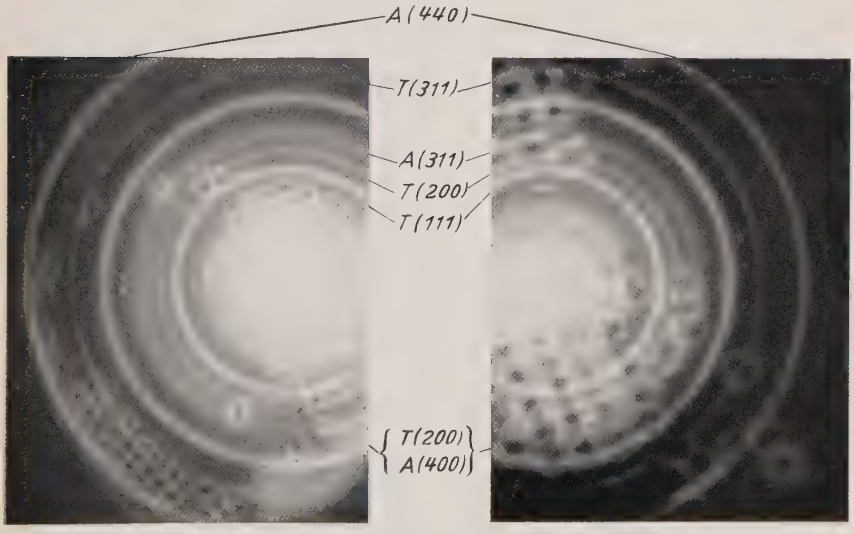


Abb. 2. Beugungsbilder von Al_2O_3-ThO_2. Wellenlänge: 0,050 Å bei *a*, 0,026 Å bei *b*. In *b* sind die Ringe von ThO_2 stärker als in *a*. Kameralänge: 495 mm. Positiv *a* 2fach, *b* 4fach nachvergrößert. A: Al_2O_3, T: ThO_2

Department of Inorganic Chemistry, Indian Association for the Cultivation of Science, Calcutta (India)

Use of Biguanide Sulphate as a Reagent

By
ASIT KUMAR RAY

With 4 Figures in the text

(Eingegangen am 1. Dezember 1956)

RAY and GHOSH[7] have shown that biguanides are interesting complexing agents giving rise to a number of beautiful compounds of higher order. They have been useful in stabilisation of abnormal valency cf. Ag^{III}, Co^{II} etc, and in the isolation of some interesting stereoisomers[2,4,5,6,9]. Biguanides have also a good possibility in analytical chemistry. It may be used for the qualitative detection of some metals from the highly characteristic colour of the metal complexes. It has been successfully employed for the estimation of Cu[8] and Ni[8]. The present investigation describes the use of biguanide acid sulphate with 1.5 molecules of water as a primary standard reagent in acidimetry[3]. As it is evident from the potentiometric, conductometric and thermometric titrations and also from direct titrations it may advantageously be employed in place of hydrazine sulphate. When compared to the primary standard acidimetric reagents like potassium bi-iodate, which is costly, potassium hydrogenphthalate, succinic acid, which are difficultly soluble, biguanide acid sulfate has a good position amongst them as regards cost and solubility. The preparation is easy and the materials are relatively cheap and the yield is nearly 45%. Hydrazine sulphate is deliquescent. Biguanide acid sulphate is obtained in the crystalline form with 1.5 molecules of water. When dehydrated in air oven at 105°C it loses 1.5 H_2O and becomes anhydrous. When the anhydrous salt is kept exposed to air, it gains in weight corresponding to 1.5 molecules of water. The acidic behaviour of other substituted biguanides have also been studied.

Experimental

Preparation of biguanide acid sulphate: $C_2N_5H_7 \cdot H_2SO_4 \cdot 1{,}5H_2O$.

Biguanide was prepared by fusing dicyandiamide and pure ammonium iodide following the procedure described by OSTROGOVICH[1]. From the solution of the crude product, the complex copper biguanide sulphate was precipitated by the addition of ammoniacal copper sulphate solution. The complex copper biguanide sulphate was

then dissolved in cold 5N sulphuric acid and copper was removed by passing H_2S in cold. A current of air was passed through the solution to remove H_2S. The solution was filtered and the dissolved biguanide acid sulphate was obtained by concentration of the filtrate on the water bath and precipitation in the form of fine crystals by the addition of alcohol. The product was recrystallised from hot water (50° C), containing a few drops of dilute sulphuric acid and dried in air.

Found: $SO_4 = 42.50$, $N = 31.00\%$.

$C_2N_5H_7 \cdot H_2SO_4 \cdot 1{,}5\,H_2O$ requires $SO_4 = 42.48$, $N = 30.97\%$.

For the preparation of exactly 0.1 N solution of biguanide acid sulphate 2.2623 g of the acid sulphate were dissolved in a 100 ml Jena flask. 0.3676 g of biguanide acid sulphate on being heated at 105° C for three hours lost 0.04373 g in weight. When the dehydrated substance was kept exposed to air for 18 hours gained in weight which was found to be equal to the loss in its weight.

Loss in weight of 0.3676 g of biguanide acid sulphate is 0.04373 g. Gain in weight of 0.3203 g of anhydrous biguanide acid sulphate is 0.04373 g. The loss and gain in weight correspond to 1.5 H_2O.

The alkali solutions used in titrations were prepared from caustic soda of Merck's analytical variety with a little of $BaCl_2$ solution to remove any carbonate present in the alkali. Caustic soda solutions were standardised against recrystallised and dried potassium bi-iodate, hydrazine sulphate, succinic acid. Hydrochloric acid solution of suitable dilution was prepared from a constant boiling acid mixture and then standardised by the estimation of chloride as silver chloride. Standard sulphuric acid was prepared with Merck's G. R. quality analytical reagent and the strength determined by the estimation of sulphate. Baryta solution was prepared with boiled water and kept in an air tight bottle fitted with a siphon and soda lime guard arrangement. All vessels employed were of Jena glass and all solutions were made with conductivity water. In the case of titration of strong acid and strong base Weslow's indicator was used whereas in the case of weak acid against strong base phenolphthalein indicator was employed. For the conductometric titrations 5 ml o

Table 1. *Conductometric Titration of 5 ml H_2SO_4(0.01266 N)/approximately 0.1 N NaOH-Solution*

Vol. of alkali added in ml	Resistance Ω	Specific conductivity k	Vol. of alkali added in ml	Resistance Ω	Specific conductivity k
0	175	0.005715	0.47	334	0.002994
0.05	190	0.005262	0.54	369	0.002710
0.13	207	0.004831	0.59	419	0.002386
0.20	227	0.004406	0.65	470	0.002127
0.24	239	0.004184	0.69	513	0.001949
0.28	250	0.004000	0.75	470	0.002127
0.32	264	0.003787	0.79	430	0.002326
0.36	280	0.003572	0.83	396	0.002525
0.40	296	0.003378	0.89	354	0.002825
0.44	314	0.003185	0.95	320	0.003125

From Fig. 1 (see p. 20) it is evident that the equivalence point is at 0.69 ml NaOH. Strength of NaOH calculated = 0.09175 N

0.01 N solution of the biguanide acid sulphate were taken in the conductivity cell. For the thermometric titration 100 ml of 0.1 N solution of biguanide acid sulphate were taken in a Dewar flask and titrated with M NaOH-solution.

Tables 1 and 2 show the results of conductometric titrations and Tables 3 and 4 show the results of thermometric titrations with the graphs.

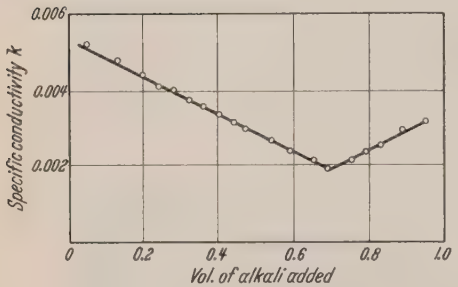


Fig. 1. Conductometric titration of 5 ml H_2SO_4 (0.01266 N)/NaOH

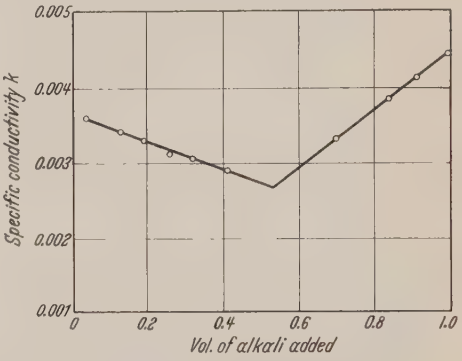


Fig. 2. Conductometric titration of 5 ml biguanide acid sulphate (0.01 N)/NaOH

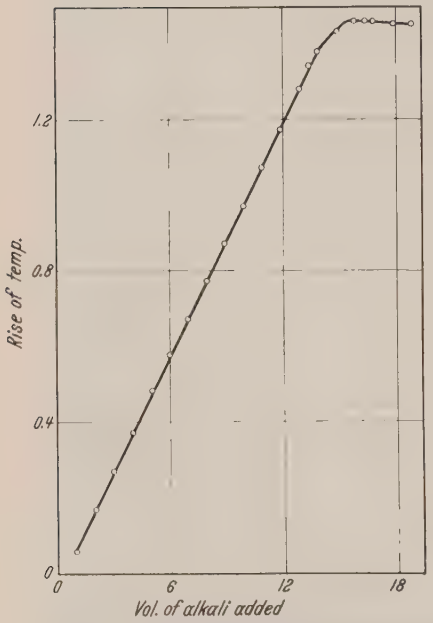


Fig. 3. Thermometric titration of 100 ml 0,1266 N H_2SO_4/NaOH

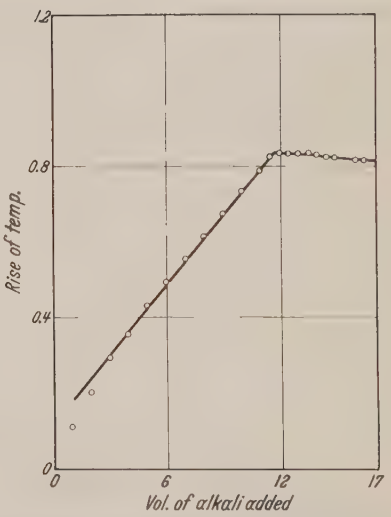


Fig. 4. Thermometric titration of 100 ml 0,10 N biguanide acid sulphate/NaOH

Table 2. *Conductometric Titration of 5 ml 0.01 N Biguanide Acid Sulphate Solution against approx. 0.1 N NaOH-Solution*

Vol. of alkali added in ml	Resistance Ω	Specific conductivity k	Vol. of alkali added in ml	Resistance Ω	Specific conductivity k
0	270	0.003703	0.63	327	0.003059
0.04	277	0.003610	0.70	300	0.003334
0.13	290	0.003448	0.84	260	0.003846
0.19	300	0.003334	0.91	240	0.004167
0.26	318	0.003145	0.99	220	0.004445
0.32	325	0.003077	1.06	206	0.004854
0.41	335	0.002985			

From Fig. 2 the equivalence point is at 0.54 ml of NaOH.
Strength of NaOH calculated = 0.09259 N.

Table 3. *Results of Direct Titrations*

Reagents		Strength of NaOH against the reagents	Strength of $Ba(OH)_2$ against the reagents
H_2SO_4	0.1266 N	0.09051 N	0.09893 N
HCl	0.1167 N	0.09034 N	0.09890 N
Hydrazine sulfate	0.1041 N	0.09072 N	
Succinic acid	0.1443 N	0.09069 N	
$KH(IO_3)_2$.	0.1362 N	0.09080 N	
Biguanide acid sulfate . .	0.10 N	0.09090 N	0.09884 N

Table 4
Thermometric Titration of 100 ml 0.1266 N H_2SO_4 by M NaOH-(approx.) Solution

Vol. of alkali added in ml	Rise of temperature in degrees C	Vol. of alkali added in ml	Rise of temperature in degrees C	Vol. of alkali added in ml	Rise of temperature in degrees C
0	0	8	0.77	14	1.38
1	0.06	9	0.87	14.5	1.43
2	0.17	10	0.97	15	1.46
3	0.27	11	1.07	15.5	1.46
4	0.37	12	1.17	16	1.46
5	0.48	13	1.28	17	1.45
6	0.58	13.5	1.34	18	1.45
7	0.67				

From Fig. 3 it is evident that 100 ml of 0.1266 N $H_2SO_4 \equiv$ 14.80 ml of NaOH.
Strength of NaOH calculated = 0.8556 M.

Table 5. *Thermometric Titration of 100 ml of 0.1 N Biguanide Acid Sulphate against M NaOH (approx-Solution)*

Vol. of alkali added in ml	Rise of temperature in degrees C	Vol. of alkali added in ml	Rise of temperature in degrees C	Vol. of alkali added in ml	Rise of temperature in degrees C
0	0	8	0.61	13	0.83
1	0.11	9	0.67	13.5	0.83
2	0.20	10	0.73	14	0.825
3	0.29	11	0.78	14.5	0.82
4	0.35	11.5	0.82	15	0.82
5	0.43	12	0.83	16	0.81
6	0.49	12.5	0.83	16.5	0.81
7	0.55				

From Fig. 4 (see p. 20) it is evident that 100 ml of 0.1 N biguanide acid sulphate ≡ 11.70 ml of NaOH.

Strength of NaOH calculated = 0.8537.

Summary

The paper introduces biguanide acid sulphate, $C_2N_5H_7 \cdot H_2SO_4 \cdot 1{,}5\,H_2O$, as a primary standard acidimetric reagent. The reagent has several advantages over some of the primary standard acidimetric reagents commonly used. It is economic.

Acknowledgment. Thanks are due to our revered Prof. Priyadaranjan Ray, M. A., F. N. I., Director, Indian Association for the Cultivation of Science, Calcutta-32, and to Dr. Basudev Das Sarma, M. Sc., D. Phil., of University College of Science, Calcutta, for their keen interest shown during the progress of this work.

References

[1] Ostrogovich, A.: Bul. Soc. Ştünţe Bucureşti **19**, 641 (1910); cf. Chem. Zbl. **1910**, II, 1890. — [2] Pfeiffer, P., and H. Glaser: J. prakt. Chem. **153**, 265 (1939). — [3] Ray, A. K.: Sci. and Cult. **19**, 568 (1954). — [4] Ray and Chakravarty: J. Indian chem. Soc. **18**, 609 (1941). — [5] Ray and Chakravarty: J. Indian chem. Soc. **21**, 47 (1944). — [6] Ray and Ghosh: J. Indian chem. Soc. **20**, 291 (1943). — [7] Ray, and Ghosh: J. Indian chem. Soc. **26**, 144 (1949). — [8] Ray and Ray Chowdhury: J. Indian chem. Soc. **18**, 149 (1941). — [9] Ray and Siddhanta: J. Indian chem. Soc. **20**, 250 (1943).

Prof. Asit Kumar Ray, M. Sc., 8/1. Baithakkhana 1st Lane, Calcutta–9 (India)

National Research Centre, Dokki-Cairo, Ägypten

Die Titerkonstanz stark verdünnter Äthylendiamintetraacetat-Maßlösungen

Von

H. Flaschka und F. Sadek

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 5. Dezember 1956)

Das hohe Komplexbildungsvermögen von Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) gegenüber mehrwertigen Kationen erfordert es, der Beschaffenheit des Glases der verwendeten Geräte erhöhte Aufmerksamkeit zu widmen. Bereits frühzeitig hat Schwarzenbach[1] ein Experiment beschrieben, das den Austritt von Erdalkali-Ionen aus dem Glase eindringlich demonstriert. Während der Durchführung einer komplexometrischen Titration ist im allgemeinen die Zeit wohl zu kurz, als daß nennenswerte Metallmengen in die Lösung gelangen, es sei denn es handle sich um extrem verdünnte Lösungen, wie jüngst für die Ultramikrotitrationen[7] mitgeteilt wurde, wo diese Mengen bereits ins Gewicht fallen.

Bei der Lagerung von ÄDTA-Maßlösungen ist jedoch damit zu rechnen, daß der Kontakt mit der Glasoberfläche hinreichend lange aufrecht erhalten bleibt, um eine Beeinflussung des Titers in den Bereich des Möglichen zu ziehen. Untersuchungen in dieser Richtung sind schon frühzeitig unternommen worden. Goetz, Loomis u. Diehl[8] berichteten über Versuche an einer etwa 0,01 m ÄDTA-Lösung, die in einer Weichglasflasche gelagert wurde. Über einen Zeitraum von vier Monaten nahm bei einer Lösung von p_H 5—6 der Titer nur um etwa 1% ab. Der angegebene p_H-Wert entspricht etwa dem einer Lösung des üblicherweise verwendeten ÄDTA-Dinatriumdihydrates. Mit steigendem p_H-Wert ist ein starkes Ansteigen der Titerabnahme zu verzeichnen, was durchaus verständlich ist, da ja die Stabilität der Komplexe mit dem p_H-Wert ansteigt.

Später haben Blaedel u. Knight[2] die Stabilität einer 0,01 m ÄDTA-Lösung bei Lagerung in einer Borosilicat- und Polyäthylenflasche untersucht. Während eines Zeitraumes von acht Monaten änderte sich der Titer um nicht mehr als 0,05%.

Nach diesen Mitteilungen kann man als erwiesen ansehen. daß eine allfällige Minderung des Titers einer ÄDTA-Lösung während der Lagerung nicht durch eine Zersetzung des Reagenses verursacht wird, sondern ausschließlich durch Abgabe von Metall-Ionen an die Lösung bedingt ist. Damit jedoch wird die Abnahme nicht nur eine Funktion von Lagerzeit

und Zusammensetzung des verwendeten Glases, sondern in erheblichem Maße auch von Konzentration der Lösung und Vorgeschichte des Glasgerätes. Denn bei einer 0,001 m Lösung muß ja bei Austritt derselben Menge an Metall-Ionen eine zehnfache Abnahme resultieren. Ferner ist es nicht gleichgültig, ob man ein fabrikneues Glas nimmt, dessen intakte Oberfläche auch nach sorgsamem Spülen mit destilliertem Wasser beträchtliche Mengen an Metall abgeben kann, oder ob man ein lange in Gebrauch stehendes Gefäß verwendet, dessen Oberfläche vielfach „gemartert" und aller „locker" sitzenden Metall-Ionen beraubt worden ist. Für stark verdünnte Lösungen haben Flaschka u. Holasek[6] schon sehr früh auf die Bedeutung dieser Umstände hingewiesen. Exakte Angaben sind jedoch bislang nicht veröffentlicht worden, waren aber gerade im Hinblick auf die oben erwähnten Ultramikrobestimmungen von erhöhtem Interesse. Einige solche Untersuchungen sind daher gemacht worden; es wird im Nachstehenden darüber berichtet.

Experimentelles

Um einmal starke Effekte zu erzielen, indem unter ungünstigen Bedingungen gearbeitet wurde, zum anderen aber um vergleichbare Voraussetzungen zu schaffen und auch die Wirkung einer Vorbehandlung des Glases studieren zu können, wurden nur fabrikneue Gefäße verwendet.

Für die Versuche mit Laborglasflaschen wurden 1 Liter-Rundkolben aus Pyrexglas mit ganz kleinem Flachteil am Boden verwendet (*A-D*). An Weichglasflaschen wurden eine 1 Liter-Weißglasreagensflasche tschechischer Provenienz (*E*) und eine 1 Liter-Reagensglasflasche aus leicht grünstichigem Glase amerikanischen Ursprunges (*F*) in Gebrauch genommen. Ferner wurde ein Versuch mit einer 250 ml-Polyäthylenflasche angestellt (*G*). Sämtliche Glasflaschen waren mit eingeriebenem Glasstopfen, die Kunststoffflasche mit Gummistopfen verschlossen.

Durch Einwaage von etwa 37,3 g Dinatrium-ÄDTA und Lösen zu 1 Liter wurde eine etwa 0,1 m ÄDTA-Stammlösung hergestellt. Jeweils 10 ml dieser Lösung wurden zu 1 Liter verdünnt und in die Flaschen gefüllt. Sofort nach dem Einfüllen wurden 4—5 Titrationen von 5 ml Portionen durchgeführt. Hierzu gab man 2 ml einer Ammoniak-Ammoniumchlorid-Pufferlösung von p_H 10 (in Kunststoffflasche aufbewahrt!), sowie Erio T in fester Verreibung mit Natriumchlorid zu und titrierte mit 0,001 m Magnesiumsulfat in warmer Lösung bis zum Auftreten der ersten, eben wahrnehmbaren Verfärbung nach leicht Violett. Auf den Wert dieser Ersttitration wurde für jede Füllung Bezug genommen und dieser Titer somit als 1,0000 gesetzt. In verschiedenen Zeitabständen wurden die Titrationen wiederholt. Die Ergebnisse sind sowohl als Umrechnung auf genau 5 ml für die Ersttitration als auch als Faktor berechnet in Abb. 1 u. 2 dargestellt.

Die Flaschen wurden im einzelnen wie folgt behandelt:

A) Ausspülen mit Leitungswasser, dreimal mit etwa 200 ml Wofatitwasser und Stehen über Nacht unter Wofatitwasser.

B) Füllen mit Chromschwefelsäure, Stehen über Nacht und anschließend 5—6mal Spülen mit Wofatitwasser.

C) Stehen über Nacht mit 5%iger Natronlauge gefüllt, dann Spülen wie unter B.

D) Die Flasche wurde mit einer Lösung gefüllt, die 1% ig an ÄDTA und 2% ig an Natronlauge war, zum Sieden erhitzt und über Nacht abkühlen gelassen. Nach Entleeren wurde wie unter B. gespült.

E), F) und G) wurden wie A) behandelt.

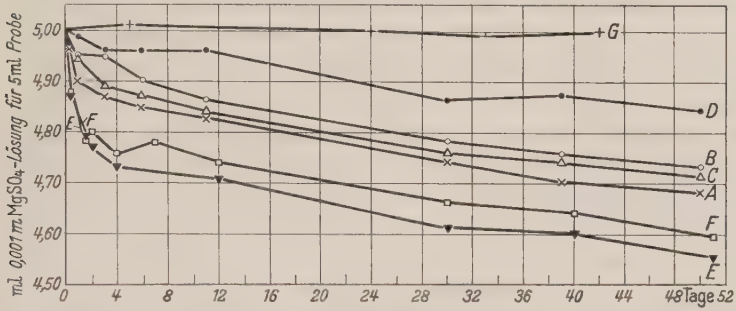


Abb. 1. Abnahme des Titers in ml 0,001 m Magnesiumsulfatlösung für 5,0 ml Probe in Abhängigkeit von der Zeit. *A.* Pyrexglas mit Wasser gespült; *B.* Pyrexglas mit Natronlauge; *C.* Pyrexglas mit Chromschwefelsäure; *D.* Pyrexglas mit Natronlauge und ÄDTA behandelt; *E.* u. *F.* Weichglas nur mit Wasser gespült; *G.* Polyäthylenflasche mit Wasser gespült

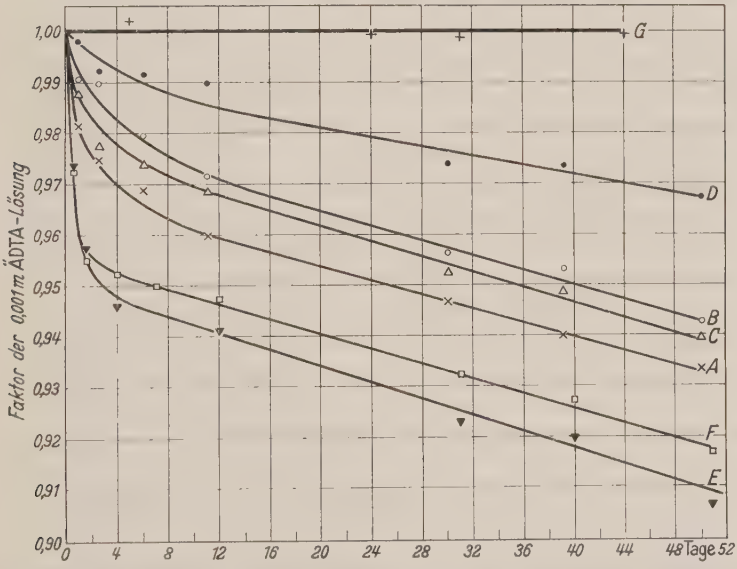


Abb. 2. Faktor der Lösungen in Abhängigkeit von der Zeit aus den Daten der Abb. 1 berechnet und als ausgeglichene Kurven dargestellt. Bedeutung der Bezeichnungen siehe Legende zu Abb. 1

Diskussion der Resultate

Wie zu erwarten war, ist die Abnahme je nach Glassorte und Vorbehandlung verschieden. Vor allem beim Weichglas ist die Reduktion des Titers enorm. Bereits nach 10 Std war der Titer von 1,000 auf 0,973 abgesunken. Bemerkenswert ist, daß nach einiger Zeit die Kurven nahezu

gleiche Steigungen aufzuweisen beginnen. Dies mag wohl so gedeutet werden, daß nach der ersten Einwirkung der ÄDTA-Lösung die obersten Glasschichten von abgebbaren Ionen befreit sind und von nun ab wird die Nachlieferung aus tieferen Bereichen durch Diffusion bewirkt. Sind die obersten Schichten bereits anfänglich durch die Art der Vorbehandlung an Ionen stark verarmt, wie im Falle A), beginnt die geschwindigkeitsregulierende Wirkung des Diffusionsvorganges sehr früh wirksam zu werden. Ehe dies jedoch eintritt, müssen die Metall-Ionen aus den tieferen Schichten den „leeren Raum" durchdringen, was sich in dem Plateau der Kurve *A* in Abb. 1 dartut. Es ist jedoch nicht mit Sicherheit festzustellen, ob dieses Plateau Wirklichkeit oder durch zufällige Fehler bedingt ist, da ja die Maßpunkte stark streuen.

Diese Streuung ist in ihrer Stärke nur auf eine scheinbar geringe Reproduzierbarkeit der Titrationen zurückzuführen (Abb. 1). Einmal ist ja der Ordinatenmaßstab sehr stark gedehnt, um zu ermöglichen, daß man die Unterschiede zwischen den einzelnen Kurven gut erkennen kann. Ferner wurden zwecks Mittelwertbildung jeweils 3—4 Titrationen vorgenommen, wobei mit nur 5 ml-Portionen gearbeitet wurde. Dadurch konnte verhindert werden, daß im Laufe des Experimentes eine zu starke Verminderung des Flüssigkeitsvolumens eintrat. Obwohl bei der Titration mit Magnesium in so starker Verdünnung der Endpunkt nicht besonders scharf ist, wurde aber nie eine größere Abweichung der Einzelwerte vom Mittel als maximal $\pm$ 0,03 ml festgestellt. Mit einem anderen Metall hätten sich bedeutend schärfere Umschläge erzielen lassen können. Es wurde aber Magnesium genommen, da es eine der kleinsten Stabilitätskonstanten von ÄDTA-Komplexen hat und somit allenfalls verfälschende Verdrängungsreaktionen ausgeschlossen sind. Vermutlich wegen der Abgabe von Spuren anderer Metalle (Al!) war der Endpunkt in einigen Fällen auch nicht so scharf wie bei Titrationen in ganz reinen Lösungen. Maskierungsmittel durften aber selbstverständlich nicht zugegeben werden, da ja die Summe aller Metalle erfaßt werden sollte.

Es ist bemerkenswert, daß die abgegebenen mehrwertigen Kationen praktisch ausschließlich Erdalkalien sind. Dies kann aus zweierlei geschlossen werden. Einmal wurde versucht, Kontrolltitrationen in Gegenwart von Kaliumcyanid durchzuführen. Die Resultate waren innerhalb der Titrationsfehler mit denen ohne Cyanid identisch. Dann wurde der ÄDTA-Gehalt der Lösungen mit einer 0,001 m Kupfersulfatlösung in essigsaurem Medium gegen PAN als Indicator titriert. Unter diesen Bedingungen werden die Erdalkalien nicht miterfaßt[5]. Bei diesen Titrationen ergab sich ebenfalls innerhalb der Tropfenfehler ein Verbrauch, der äquivalent dem der Ersttitration mit Magnesium war. Dies war bei den in diesen Versuchen verwendeten Flaschen der Fall. Es ist damit nicht gesagt, daß bei anderen Glassorten nicht auch andere Metall-Ionen wie etwa Zink abgegeben werden können.

Da die Lösungen nun einen p_H-Wert von nahe dem Neutralpunkte haben und hier die Komplexbildung mit Erdalkalien sehr gering ist, bedeutet dies, daß die Abgabe dieser Ionen weniger durch die Anwesenheit von ÄDTA bedingt ist, als vielmehr überwiegendenteils freiwillig an das Wasser erfolgt. Natürlich wirkt sich dann im Zuge einer Titration in alkalischem Medium, wo starke Bindung erfolgt, ihre Anwesenheit im Sinne einer Reduktion des Wirkungswertes der Maßlösung aus.

Nicht in den Abbildungen enthalten sind die Ergebnisse einiger anderer Versuche. Hierbei wurden Hartglasflaschen verwendet, die lange in Gebrauch waren. Sie wurden mit der unter Versuch *D* beschriebenen Lösung gefüllt und 3 Std am Wasserbad erhitzt. Nach Entleeren und Spülen mit Wofatit-Wasser zeigte die darin angesetzte ÄDTA-Lösung keine Titeränderung. Diese Flaschen verhielten sich über eine Kontrolldauer von einem Monat wie Polyäthylenflaschen.

Über die Titerstellung von ÄDTA-Lösungen

Im Anschluß an diese Befunde scheint es angebracht, einiges zu dem Problem der Titerstellung von ÄDTA-Maßlösungen zu bemerken. Wie Blaedel u. Knight[2] gefunden haben, können Handelsprodukte von ÄDTA-p.a.-Präparaten adsorbierte Feuchtigkeit bis zu 0,3% enthalten. Die Autoren geben daher eine Reinigungs- und Trockenvorschrift, wonach das Dinatriumsalzdihydrat als Urtitersubstanz verwendet werden kann. Manche Autoren fordern, bei Ansprüchen auf höchste Genauigkeit den Titer der ÄDTA-Lösung zu stellen und nicht aus der Einwaage zu berechnen. Dies scheint bei stark verdünnten Lösungen und bei Unsicherheit hinsichtlich der Glasgeräte nach den hier mitgeteilten Versuchen durchaus berechtigt. Als Urtitersubstanzen sind die verschiedensten Präparate vorgeschlagen worden, wie z. B. Calciumcarbonat, saures Calciummaleat[10], Wismutmetall[9], Zinkpyridylrhodanid[3] oder Ammoniumsulfat-Metallsulfathexahydrate, sogenannte Schönite[4]. Wird nun die Ungenauigkeit im Titer nicht durch den Feuchtigkeitsgehalt des ÄDTA-Präparates, sondern durch eingeschleppte Metall-Ionen bewirkt, so scheint die Verwendung von nur einer Urtitersubstanz im Hinblick auf die Erzielung höchster Genauigkeit bedenklich. Ein Beispiel wird besser zeigen als viele Worte, was gemeint ist. Nehmen wir an, daß die ÄDTA-Lösung durch Zink und Calcium verunreinigt ist. Stellen wir den Titer nun bei p_H 2 mit Wismut gegen Brenzcatechinviolett, so werden die Verunreinigungen nicht erfaßt und die gesamte Menge an ÄDTA geht in die Berechnung ein. Stellen wir ein andermal den Titer derselben Lösung gegen einen Magnesiumstandard bei p_H 10 mit Erio T als Indicator, so wird nun jener Teil von ÄDTA erfaßt, der *nicht* an Zink oder Calcium gebunden ist. Führen wir die letzte Titration, wie es zur Verbesserung des Umschlages manchmal empfohlen wird, in Gegenwart von Kaliumcyanid

durch, so wird das Zink ausgeschaltet und wir erhalten ÄDTA bis auf den ans Calcium gebundenen Anteil. Somit resultieren für ein und dieselbe Maßlösung je nach den Bedingungen der Titerstellung drei verschiedene Titer. Dies bedeutet andrerseits, daß wir falsche Resultate erhalten müssen, wenn der mit Wismut erhaltene Titer bei Titrationen in alkalischem Medium angewandt wird und umgekehrt. Solange es sich um 0,1 oder 0,01 m Lösungen handelt, spielen diese Verunreinigungen kaum eine wesentliche Rolle. Bei 0,001 m Lösungen jedoch können die Fehler sofort in die Zehntelprozente gehen und 1% sogar leicht übersteigen, womit das Streben nach höherer Genauigkeit ad absurdum geführt ist. Es bleibt daher nur der Ausweg, für jeden Titrationstyp eine gesonderte Titerstellung durchzuführen oder, was viel einfacher ist, bei der Herstellung und Lagerung der Maßlösung die erforderlichen Maßnahmen zu treffen.

Die abgegebenen Metallmengen können Beträge erreichen, die im Falle sehr verdünnter Lösung durchaus ins Gewicht fallen. Die Abnahme bei Versuch D betrug nach 10 Std 0,13 ml 0,001 m Magnesiumlösung für 5,0 ml Probe. Das bedeutet, daß 26 Milliäquivalente Metall in die Lösung gegangen sind. Die mit Flüssigkeit bedeckte Innenoberfläche der Flasche war etwa 800 cm^2; somit ist der Betrag als Calcium gerechnet etwa 1,3 μg Ca je Quadratzentimeter in 10 Std.

Zusammenfassung

Es wird über die Abnahme des Titers von 0,001 m ÄDTA-Lösungen berichtet. Die Einflüsse von Glassorte und Vorbehandlung des Glases werden studiert. Stark verdünnte ÄDTA-Lösungen sollen entweder in Hartglasflaschen aufbewahrt werden, die vorher einige Stunden mit eine stark alkalischen ÄDTA-Lösung ausgekocht worden sind, oder am einfachsten in Kunststoffflaschen. Fehler, die bei der Titerstellung auftreten können, werden diskutiert.

Literatur

[1] Biedermann, W., u. G. Schwarzenbach: Chimia **2**, 56 (1948); vgl. diese Z. **133**, 281 (1951). — [2] Blaedel, W. J., and H. T. Knight: Analyt. Chemistry **26**, 741 (1954); vgl. diese Z. **151**, 431 (1956). — [3] Buděšínský, B.: Chem. Listy **49**, 1726 (1955); Collect. czechoslov. chem. Commun. **21**, 255 (1956); vgl. diese Z. **151**, 432 (1956). — [4] Flaschka, H.: Fortschr. chem. Forsch. **3**, 253 (1955). — [5] Flaschka, H., and H. Abdine: Chemist-Analyst **45**, 2 (1956); vgl. diese Z. **155**, 115 (1957). — [6] Flaschka, H., u. A. Holasek: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **289**, 279 (1952); vgl. diese Z. **141**, 364 (1954). — [7] Flaschka, H., u. F. Sadek: Mikrochim. Acta, im Druck. — [8] Goetz, C. A., T. C. Loomis and H. Diehl: Analyt. Chemistry **22**, 798 (1950); vgl. diese Z. **132**, 442 (1951). — [9] Malát, M., V. Suk u. O. Ryba: Chem. Listy **48**, 203 (1954); Collect. czechslov. chem. Commun. **19**, 258 (1954); vgl. diese Z. **144**, 40 (1955). — [10] Shead, A. C.: Analyt. Chemistry **24**, 1451 (1952); vgl. diese Z. **141**, 55 (1954).

Dr. H. Flaschka, National Research Centre, Dokki-Cairo, Ägypten

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur. *Schweizerischer Chemiker-Verband, Zürich. Ionenaustauscher im Laboratorium und in der Industrie.* Vier Vorträge, gehalten an der Ionenaustauscher-Tagung in Lausanne am 30. Oktober 1954, veranstaltet vom Schweizerischen Chemiker-Verband. 60 Seiten mit 60 Abbildungen. Verlag H. R. Sauerländer u. Co. Aarau und Frankfurt am Main 1955. Preis 7,20 DM.

Die kleine Schrift enthält vier Vorträge, die auf einer vom Schweizerischen Chemiker-Verband veranstalteten Tagung am 30. Oktober 1954 gehalten wurden. Aus den Titeln dieser Vorträge ergibt sich schon der Inhalt der Schrift: Über den Aufbau und die Wirkungsweise von Ionenaustauschern (H. Deuel u. K. Hutschneker), Physikalische Chemie des Ionenaustausches (W. Buser, P. Graf u. W. F. Grütter), Les échangeurs d'ions en chimie analytique et préparative (G. Brunisholz), Anwendung der Ionenaustauscher in der Technik (H. Hoek u. E. Sailer). Die Vorträge vermitteln ein knappes, aber geschlossenes Bild von dem sich rasch entwickelnden und in Wissenschaft und Technik bereits sehr wichtigen Gebiet der Chemie. Durch zahlreiche Literaturhinweise (bis zum Stande vom Herbst 1955) kann derjenige, der sich eingehender mit einzelnen Fragen beschäftigen will oder muß, sich leicht die Originalarbeiten zugänglich machen. Die kurze, klar verständliche Schrift sollte jeder Chemiker lesen, weil er dadurch angeregt werden kann, seine Arbeiten durch Anwendung von Ionenaustauschern zu fördern. Die Analytiker seien besonders auf den Aufsatz von G. Brunisholz aufmerksam gemacht.

R. Klement

Spektralanalyse. E. C. Mills und S. E. Hermon[1] berichten über ihre Erfahrungen mit *einem Hilger-Direktablese-Zusatzgerät* (Direct Reading Attachment) *zum Quarzspektrographen „Hilger Medium"* bei der *spektrochemischen Analyse von Hiduminium.* Sie verwenden gegossene Stabelektroden in horizontaler Anordnung, zwischen denen ein kondensierter Funke übergeht. Die Bedingungen sind nicht exakt angegeben. Bei einer Eintrittsspaltbreite von 25 μ und einer Austrittsspaltbreite von 50 μ wird nach einer Vorfunkzeit von 10 sec über einen Zeitraum von 25—30 sec belichtet und integriert, bis die Aluminium-Referenzlinie ihren Kondensator auf eine definierte Spannung aufgeladen hat. Die Gehalte der Proben liegen in folgenden Bereichen und zur Bestimmung dienen die angegebenen Linien: Cu: 2247 Å 0,8—2,0%, Mg: 2790 Å bis 0,3%, Si: 2514 Å 1,5 -3,2%, Fe: 2382 Å 0,7—1,7%, Mn: 2593 Å bis 0,15%, Ni: 3493 Å 0,6—1,8%, Ti: 3685 Å 0,05—0,25%, Zn: 3345 Å bis 0,15%, Al: 2660 Å als Referenzlinie. Die abgebildeten Eichkurven verlaufen in den Bereichen geradlinig oder nur schwach gekrümmt. Die aus einer Serie von 24 Messungen ermittelten Standardabweichungen liegen alle niedriger als die spektrographisch ermittelten. Sie liegen zwischen ungefähr 2 und 6% relativ. Ebenfalls ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit chemisch gefundenen Werten. Besonders wird darauf hingewiesen, daß die Messungen über Stunden hin konstant blieben, obwohl die Temperatur in dieser Zeit um 6° F anstieg und am Empfängerkopf die Justierung entsprechend verändert werden mußte. Die Verff. berichten, daß zur Analyse von 8 Elementen 70 sec vom Beginn des Funkens an benötigt werden.

F. Rosendahl

[1] Metallurgia (Manchester) **54**, 201—203 (1956). High Duty Alloys, Ltd., Slough.

S. L. Mandel'stam, N. N. Semenov und Z. M. Turovceva[1] berichten ausführlich über *die Verdampfungsmethode in der Spektralanalyse und ihre Anwendung zur Bestimmung von Bor und anderen Beimengungen im Uran.* Zur Bestimmung des Bors wird eine größere Menge Uran, am besten in der Form U_3O_8, mit einem „Träger" vermischt; als bes. geeignet erweist sich spektralreines Galliumoxyd. Das Probengemisch wird in einem (mechanisch hergestellten) Graphit-Tiegelchen bei 1800° C 20 sec erhitzt. Die Beimengungen destillieren hierbei auf einen metallischen oder Graphitempfänger und werden auf ihm angereichert, da die Menge des zu verdampfenden Gemisches nicht gering ist (250 mg Gemisch Galliumoxyd + U_3O_8 im Verhältnis 1:12). Bei der kurzen Erhitzungszeit (Belichtung 6 sec) wird Borcarbid, das möglicherweise im Graphit als Verunreinigung vorhanden sein könnte, nicht zersetzt. Die Bestimmung des Bors erfolgt aus der Eichkurve, bei deren Aufzeichnung 4 synthetisch dargestellte Standardproben mit bekanntem B-Gehalt mit aufgenommen werden. Zu dem Zweck wird der Empfänger als untere Elektrode eingespannt und das Funken- oder Bogen-Spektrogramm mit dem Spektrographen „ISP-22" aufgenommen, wonach die Borlinie 2497,73 Å photometriert wird. Es können nach diesem Verfahren folgende Mengen Verunreinigungen bestimmt werden: $7 \cdot 10^{-6}$% B, $1 \cdot 10^{-4}$% Cu, Fe und Ni, $1 \cdot 10^{-2}$% V. Die Bestimmungslinien sind: Cu 3247,54 und 3273,96 Å, Fe 3020,64 Å, Ni 3002,49 Å, V 3183,98 Å. Metallisches Uran wird durch 2 Std Glühen bei 800° C in U_3O_8 übergeführt. Es wurde eine Genauigkeit von 10 bis 15% des Gehalts erreicht.

A. N. Zajdel, N. I. Kalitejevskij, L. V. Lipis, M. P. Čajka und Ju. I. Beljaev[2] geben eine ausführliche Darstellung der *Spektralanalyse nach der Verdampfungsmethode.* Während Mandel'stam u. Mitarb.[3] die Beimengungen getrennt ohne Ausschluß der Luft verdampfen, werden vorliegend 10—50 mg des Prüfstoffes bei 1400—2000° C im Vakuum (0,01 mg Hg) 1—2 min aus einem Graphit-Tiegelchen auf einen Graphit- oder Kupferempfänger überdestilliert. Die im Vakuum meist festhaftende Schicht wird sodann anschließend einer Bogen- oder Funkenentladung ausgesetzt, wobei der Empfänger als Elektrode verwandt wird. Photometriert wird nach dem Verfahren der 3 Standards, wobei als innerer Standard ein (mitdestillierendes) Element beigemischt wird. — Das Verfahren empfiehlt sich nur für sehr reine Proben, da bei größerem Gehalt an Beimengungen die Schicht der Beimengungen zu dick wird und absplittern kann. Bei großer Flüchtigkeit des Hauptbestandteiles (der Basis) im Vakuum muß die Verdampfung an der Luft erfolgen. Sind nur sehr wenig Verunreinigungen zugegen, muß aus mehreren Tiegelchen verdampft werden, die Aufnahme der Spektren erfolgt jedoch auf derselben Photoplatte. — Als Beispiel werden Beimengungen von Cd, Sb, Bi, Cu, Sn, Pb im Al_2O_3 bestimmt; gemessen werden die Linien Cd 2288,02, Sb 2598,06, Bi 3067,7, Pb 2833,07, Sn 2839,9 und Cu 3247,5 Å. — Es gelang hierbei, die Empfindlichkeit von 10^{-2}—10^{-4} auf 10^{-4}—10^{-6}, also auf das 10—100fache zu steigern. Der (mittlere quadratische) Fehler einer Einzelbestimmung betrug 10—20%, die Verdampfungstemperatur 1200—1600° C (Cu: 1400—1600° C). A. v. Wilpert

Y. Uzumasa, S. Hikime und H. Yoshida[4] trennen bei einer *spektrochemischen Lösungsanalyse* den Vorgang der Verdampfung von der Anregung, indem sie eine Funkenanregung in Verbindung mit einem Zerstäuber, wie sie bei der Flammenphotometrie verwendet werden, benutzen. Nach dieser Methode versuchen sie, in

[1] Ž. anal. Chim. **11**, 9–20 (1956) [Russisch]. Akad. Wiss., UdSSR., Moskau.

[2] Ž. anal. Chim. **11**, 21—29 (1956) [Russisch]. Ždanov-Univ., Leningrad.

[3] Vgl. das vorstehende Referat.

[4] Jap. Analyst **5**, 327—329 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Hokkaido Univ. (Japan).

einer Lösung gleichzeitig mehrere Elemente zu bestimmen. Sehr gute Ergebnisse erzielen die Verff. für Aluminium, Eisen, Magnesium und Calcium, während die Boranalyse noch brauchbare Ergebnisse ergibt. Natrium und Kalium lassen sich bei Gehalten unter 1 g/l nicht nachweisen, und für Mangan ist im Bereich von 5 mg/l bis 1 g/l die Konzentrationsabhängigkeit der Linienintensität zu klein, um eine vernünftige Auswertung sicherzustellen. Ausgemessen werden folgende Linien in den jeweiligen Konzentrationsbereichen: Fe II 2395,6 Å von 20—200 ppm; Al I 3961,5 Å von 8—300 ppm; Ca II 3179,3 Å von 20—200 ppm; Mg I 2852,1 Å von 1—100 ppm; B I 2497,7 Å von 5—100 ppm.

Alle diese Linien werden auf die Cadmium-II-Linie 2265,0 als Å Referenzlinie bezogen. Die Untersuchungen über Mangan werden an der Linie Mn II 2593,7 Å durchgeführt. Die Eichkurven sowie Meßwerte sind in der Arbeit abgedruckt.

P. L. Work und A. L. Juliard[1] beschreiben eine *spektrochemische Analysenmethode zur Bestimmung von Barium, Calcium, Eisen, Blei, Nickel und Zink in organischen Materialien.* Im wesentlichen haben sie diese Methode an *Roh- und Schmierölen* erprobt. Zu zwei Gramm Tonerde, die sowohl als Spurenfänger und spektrochemischer Puffer als auch als Katalysator bei der Veraschung dient, werden wenigstens 2 g Probe (flüssig oder gelöst) zugegeben, jedenfalls aber eine solche Menge, daß die nachzuweisenden Elemente nach der Veraschung in gut meßbaren Konzentrationen vorliegen. Zur Beschleunigung des Veraschungsprozesses fügt man 2 ml konz. Salpetersäure zu, erwärmt unter gelegentlichem Umrühren zuerst vorsichtig, nach Aufhören des Schäumens schneller und hält dann 2 Std in einem Elektroofen auf 600°C. Der Rückstand wird noch im warmen Zustand ganz fein gemörsert und im Exsiccator abgekühlt. Hiernach werden in entsprechenden Mengen die Referenzelemente Chrom und Kobalt zugegeben und gründlich vermischt. Aus diesem Gemisch werden mit einem Druck von $\sim$ 210 kg/cm^2 Preßlinge hergestellt. Diese Preßlinge werden in einem Bogen von 11,5 A, der mit einem Multisource-Gerät der ARL erzeugt wird, verdampft und angeregt. Als Elektroden dienen Graphitstäbchen, deren unteres in einer Bohrung die Preßlinge aufnimmt. Bei Verwendung eines 1,5 m-Gitterspektrographen wird bei einer Spaltbreite von 30 μ ohne Einbrennzeit 30 sec lang belichtet. Der Elektrodenabstand beträgt 4 mm. Als Analysenlinien werden ausgemessen: Ba 2335,3 Å; Ca 3179,3 Å; Zn 3345,0 Å; Fe 2947,9 Å; Pb 2833,1 Å; Ni 3414,8 Å; Ni 3446,3 Å und Cu 3274,0 Å. Als Bezugslinien dienen die Linien Cr 3445,6 Å für die Ni-Bestimmung, Co 2989,6 bzw. Co 3283,5 Å für die Fe-, Pb-, Cu-, Ca-, Zn-Bestimmung und Al 2321,6 Å für die Ba-Bestimmung. Für folgende Konzentrationsbereiche in μg/g Tonerde haben die Verff. Eichkurven aufgestellt: Ba von 800—8000; Ca von 400—2000; Zn von 200—2000; Fe von 50—1000; Pb von 25—100; Ni von 5—150; und Cu von 2—10. In der Arbeit ist eine Tabelle abgedruckt, die zeigt, daß die Zugabe von Säuren zur schnelleren Veraschung keinen Einfluß auf das Ergebnis ausübt. Die angegebenen Zahlen zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen den spektrochemisch und den chemisch bzw. photometrisch gefundenen Werten. F. Rosendahl

Die Genauigkeit spektrophotometrischer Analysen von Zweikomponentensystemen behandelt theoretisch J. Świętosławska[2]. Die Autorin leitet Gleichungen zur Berechnung der Relativfehler bei Bestimmung der Konzentrationen beider Komponenten in Abhängigkeit von den die gewählten Wellenlängen charakterisierenden Werten ab. Zur Vereinfachung wird angenommen, daß die betrachteten

[1] Analyt. Chemistry 28, 1261—1264 (1956). Houdry Process Corp., Marcus Hook, Pa. (USA).

[2] Roczniki Chem. **30**, 569—583 (1956) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. Chemii Ogólnej, Warschau (Polen).

Fehler hauptsächlich an die Absorptionsmessungen bei den betreffenden Wellenlängen geknüpft sind und daß die Fehler gleiche Größe haben. Alle anderen Fehler, die spektrophotometrische Messungen gewöhnlich begleiten, werden nicht in Betracht gezogen. Die Messungen werden bei optimalen Absorptionswerten (—0,4343) ausgeführt, wobei angenommen wird, daß die Absorptionswerte für das Gemisch bei den beiden Wellenlängen nahezu gleich sind. Aus den abgeleiteten Gleichungen (vgl. Orig.) kann geschlossen werden, daß unabhängig von den aktuellen Konzentrationen der Komponenten (C_1 und C_2) die Relativfehler unbeschränkt groß sind, wenn der Wert $m \cdot n$ gleich oder nahe an 1 ist. (m und n sind die Verhältnisse K_{11}/K_{21} und K_{22}/K_{12}, wenn mit K_{11} und K_{12} die Absorptionskoeffizienten der ersten mit K_{21} und K_{22} die der zweiten Komponente für die gewählten Wellenlängen bezeichnet werden.) Die Änderung der die Relativfehler beschreibenden Funktionen wird von den Variablen m, n, c_1 und c_2 beeinflußt. Trotzdem lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Wenn c_1 und c_2 nahezu gleich sind, sind die Wellenlängen so zu wählen, daß die m- und n-Werte entweder groß oder nahe bei Null sind. Gute Ergebnisse bei Bestimmung der ersten Komponente sind erhältlich, wenn m groß und n merklich kleiner als $1/m$ ist. $m \cdot n$ ist dann nur wenig von Null verschieden. Ähnliches gilt für die zweite Komponente, wenn die m- und n-Werte einander ersetzen. Differieren c_1 und c_2 beträchtlich, so wird der Bestimmungsfehler für die in geringerer Menge vorhandene Komponente ($< 10\%$) groß und nimmt mit steigender Konzentration der zweiten Komponente zu. Unterscheiden sich hingegen c_1 und c_2 nicht, so sind die Fehler für beide Komponenten gleich und ausschließlich von der Wahl der Wellenlängen abhängig. Die betrachteten Gleichungen sind von der Gegenwart nichtabsorbierender Verunreinigungen unabhängig.

In einer weiteren Mitteilung überprüft J. Świętosławska[1] für das *1:1-Gemisch von Carbazol und Anthracen* die Anwendbarkeit obiger Gleichungen. Bei Abwesenheit nichtabsorbierender Verunreinigungen und bei verschiedenen Wellenlängen ergibt sich in allen Fällen gute Übereinstimmung. Mathematische Erörterungen sowie die Belege (Tab. und Kurven) sind dem Original zu entnehmen. H. Freytag

Moderne chemische Analyse mit Röntgenstrahlen. W. Parrish und A. Engström[2] geben eine zusammenfassende kurze Übersicht über die Grundlagen, apparativen Einrichtungen und die analytischen Anwendungsmöglichkeiten der *Röntgenstrahlbeugung*, wobei die Verff. jedoch nur die modernen handelsüblichen elektrisch auswertenden Röntgenapparaturen berücksichtigen. Der Vorteil dieser Methode liegt nicht nur in der Schnelligkeit, Zerstörungsfreiheit und dem geringen Materialbedarf, sondern besonders in der Tatsache, daß sie Aussagen über die Struktur geben kann. Bei monochromatischen Röntgenstrahlen ist die Lage der Beugungsreflexe charakteristisch für die Struktur, während die Intensität ein Maß für den Gehalt darstellt. Die Möglichkeit der analytischen Anwendung wird an einem Beispiel für Wolfram und Molybdän beschrieben. Beide haben dieselbe Kristallstruktur und unterscheiden sich nur in den Atomradien. Die Lage der Beugungsreflexe ist daher bis auf eine geringfügige Verschiebung gleich. Bei einem Gemisch der beiden Pulver überlagern sich die Beugungsfiguren, so daß alle Reflexe doppelt erscheinen und Intensitäten entsprechend dem Mischungsverhältnis aufweisen. Eine feste Lösung von Wolfram und Molybdän zeigt dagegen nur noch eine einheitliche Beugungsfigur, deren Reflexe jeweils zwischen den Doppelreflexen der Mischung liegen. Besonders gehen die Verff. auf die gebräuchlichen Empfänger ein. Gewöhnlich werden argon- oder kryptongefüllte Zählrohre mit einem Glimmer-,

[1] Roczniki Chem. **30**, 587—604 (1956) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.)

[2] Svensk. kem. Tidskr. **68**, 437—444 (1956). Philips Labs. Irvington-on-Hudson, N. Y. (USA) und Dptm. Med. Physics, Karolinska Inst., Stockholm (Schweden).

Aluminium- oder Berylliumfenster verwendet. Überschreitet die Zählrate mehrere tausend Impulse je Sekunde, so ist das Zählrohr wegen der Totzeit nicht mehr zu gebrauchen. Höhere Zählraten gestatten noch Proportionalzähler oder Scintillationszähler. Zum Schluß erwähnen die Verff. noch die Möglichkeit der Mikrobeugungsanalyse, bei der eine Glascapillare von 10—100 μ ⌀ als Kollimator benutzt wird und der Elektronenstrahl der Röntgenröhre auf eine Fläche von 40 μ ⌀ auf der Antikathode fokussiert wird. Damit sei es möglich, Partikel von 10^{-9} g zu identifizieren.

A. Engström und W. Parrish[1] dehnen ihre Zusammenfassung über die Anwendung der Röntgenstrahlbeugung[2] aus auf das Anwendungsgebiet der *Röntgenabsorptions- und -fluorescenzmessung*. Die Absorption von Röntgenstrahlen ist proportional der dritten Potenz der Wellenlänge und außerdem proportional ungefähr der vierten Potenz der Atomzahl des absorbierenden Elementes. Die Abhängigkeit der Absorption von der Wellenlänge weist überdies an den Absorptionskanten Unstetigkeitsstellen auf. Die Abhängigkeit der Röntgenstrahlenabsorption von der Atomnummer ermöglicht es, in der Art von colorimetrischen Messungen, Elemente mit hoher Atomzahl in einer Trägersubstanz von niedriger Atomzahl mit monochromatischen Röntgenstrahlen quantitativ zu bestimmen. Wenn die Wellenlänge der benutzten monochromatischen Strahlung kleiner ist als die der K-Absorptionskante, dann genügt die Extinktionsmessung an der unbekannten Probe, einer Standardprobe des Elementes mit hoher Atomzahl und einer Leerprobe, die nur aus der Trägersubstanz besteht, um den Gehalt bestimmen zu können. Nach dieser Methode werden der Bleigehalt in Benzin oder schwere Atome in Gasen bestimmt. Da die Lage der Absorptionskanten charakteristisch ist für die betreffenden Elemente, besteht eine zweite Möglichkeit, die Extinktion sowohl auf der kurzwelligen als auch auf der langwelligen Seite dicht an einer Absorptionskante des nachzuweisenden Elementes zu messen. Da die Sprünge im Massenabsorptionskoeffizienten für die Elemente und ihre Absorptionskanten bekannt sind und außerdem für die Trägersubstanz an dieser Stelle der Massenabsorptionskoeffizient stetig verläuft, kann aus den beiden gemessenen Extinktionen der unbekannte Gehalt x in $g\,cm^{-2}$ nach $x = (E_1 - E_2)/k$ berechnet werden, wenn k die Differenz im Massenabsorptionskoeffizienten an der betreffenden Kante ist. Da k mit abnehmender Atomzahl zunimmt und durch die Tatsache, daß die leichten Atome ihre Kanten im langwelligen Gebiet haben, wo die Berylliumfenster der Röntgenröhren und später auch die Luft stark absorbieren, hat diese Methode die günstigsten Ergebnisse für Elemente mit mittlerer Atomzahl. Obgleich sehr kleine Probenmengen zur Analyse ausreichen, müssen die Konzentrationen doch in den meisten Fällen über 1% liegen. — Gegenüber den Absorptionsmessungen hat die Röntgenfluorescenzmethode den Vorteil, daß sie nicht nur auf für Röntgenstrahlen durchlässige Proben beschränkt ist. Hier wird mit Röntgenstrahlen die zu analysierende Probe bestrahlt und alle Wellenlängen, die kleiner sind als die Absorptionskanten der gesuchten Elemente können eine Fluorescenzstrahlung erzeugen, die für die Elemente charakteristisch ist. Diese Fluorescenzstrahlung wird von einem Kristall mit bekannter Struktur nach Wellenlängen entsprechend der Braggschen Beziehung zerlegt. Die Röntgenspektren haben den Vorteil, daß sie einfacher und übersichtlicher sind als die optischen Spektren. Wegen der Wellenlängenabhängigkeit der Absorption ist es für die Fluorescenzausbeute am günstigsten, wenn die erregende Röntgenstrahlung nur wenig kurzwelliger ist als die erwartete Fluorescenzstrahlung. So ist beispielsweise die Kupfer-K-Linie besonders geeignet

[1] Svensk. kem. Tidskr. **68**, 445—454 (1956).

[2] Vgl. das vorstehende Ref.

zur Erregung der K-Linien für Kobalt, Eisen, Mangan und Chrom sowie der L-Linien von Elementen höherer Atomzahl, wie der Seltenen Erden Samarium und Neodym. Da die Berylliumfenster in den Röntgenröhren oberhalb 2 Å merklich absorbieren und über 4 Å undurchlässig sind, tritt eine experimentelle Schwierigkeit auf bei der Erregung von Fluorescenzstrahlung von Elementen mit kleinerer Atomzahl als 22 (Titan). Außerdem ist es bei längerwelligen Röntgenstrahlen wegen der Absorption in Luft notwendig, im Vakuum oder in einer Heliumatmosphäre zu arbeiten. Dadurch kann der Bereich bis zur Ordnungszahl 13 ausgedehnt werden. Bei sehr kleinen Probenmengen hat es sich bewährt, die Intensität dadurch zu steigern, daß zur Zerlegung ein gebogener Kristall verwendet wird, der die Strahlen auf den Empfänger fokussiert. F. Rosendahl

Papierchromatographie. *Eine Verbesserung der zweidimensionalen Ringpapierchromatographie* geben P. Y. Gaitonde und J. W. Airan[1] an. Ausgehend von der Beobachtung, daß bei Entwicklung von *Aminosäuren* auf einem 0,5 cm breiten Papier-Ringsegment (Außendurchmesser des Rings 9 cm) keine sichelförmigen, sondern nur wenig gekrümmte und daher auch wenig überlappende Zonen entstehen (Färbung mit Ninhydrin), wird das Ringsegment nach der Entwicklung in erster Dimension auf den Sektor eines Kreisfilters mit 24 cm Radius so aufgenäht, daß seine Enden (9,3 cm Abstand voneinander) mit den Sektorgrenzen zusammenfallen. Dann wird in üblicher Weise radial in zweiter Dimension entwickelt. Die Entwicklungsdauer von 24 Std wird auf 7 Std erniedrigt, wenn die zentrale Sektorzunge bis kurz an das Ringsegment (1,2 cm Abstand) von beiden Seiten mit entsprechend verkürztem Sektorpapier bedeckt wird. Es werden zufriedenstellendere Trennungen erreicht als bei Verwendung vollständiger Papierringe.

Eine eingehende Untersuchung des Zusammenhangs zwischen R_f-Werten und Ionengröße bei der Zirkularchromatographie von Metallionen haben C. Bergamini und A. Rovai[2] vorgenommen. Es wird die leichte Phase einer durch Schütteln äquilibrierten Mischung von n-Butanol und Salpetersäure steigender Konzentration (1 bis 4n) im Verhältnis 1 : 1 als Entwickler verwendet für jeweils 200 μg der Kationen Zn, Cd, Hg, Li, Na, K, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba in 0,05 ml (als Nitrate gelöst). Identifiziert wird mit Oxin-Kojisäure-Reagens im ultravioletten Licht (Zn, Cd, Be, Mg, Ca, Sr, Ba), mit Ammoniumsulfid (Hg), Natriumkobaltnitrit (K), Kaliumperjodat (Li), Zinkuranylacetat (Na), Dithizon (Zn, Cd und Hg) und spektroskopisch (Li und K). Die angegebenen R_f-Werte nehmen nur in den Reihen Zn, Cd, Hg und Na, K, Cs eindeutig mit dem Ionenradius zu. Die Proportionalität ist vor allem in der Erdalkalireihe unterbrochen (Mg, Sr), auch das Lithiumion verhält sich anomal. Die Abweichungen werden auf Hydratations- und Elektrostriktions-Einflüsse zurückgeführt. Da die äußeren Ränder der Zonen die gleichen Farbvertiefungen aufweisen, wie bei Messungen in Gegenwart von Komplexbildnern, wird auf eine anisotrope Diffusion als die alleinige Ursache hierfür geschlossen.

G. G. Blake[3] prüfte seine „*Rectified Radio-frequency-impedance method*" zur Lokalisierung von sichtbaren oder auch farblosen Zonen[4] auf die Anwendbarkeit zu quantitativen Bestimmungen und stellte dabei fest, daß bei Auftragen der durchgelassenen Stromstärke gegen die Verschiebung des Papierchromatogramms Flächen

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1196—1197 (1956). Wilson College, Bombay (Indien).
[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 43—45 (1956). Univ. Florenz (Italien).
[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 232 –236 (1956). Univ. Sydney (Australien).
[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 562 (1955); **14**, 329 (1956); vgl. diese Z. **152**, 440 (1956); **154**, 130 (1957).

umgrenzt werden, die unabhängig von der Gestalt der Zonenflecken bei gleicher Auftragsmenge auch sehr nahe gleich sind, so daß die quantitative Analyse auch von solchen Flecken möglich ist, die durch Zugabe von Wasser künstlich vergrößert und dann erst analysiert werden. Das Chromatogramm muß der Raumfeuchtigkeit angeglichen sein, wenn vergleichbare Daten angestrebt werden. Der wiederholte Vergleich der Messung an einer Bezugszone wird empfohlen.

In Versuchen zur Wielandschen Retentionsanalyse hat B. Erdem[1] beobachtet, daß bei Ersatz des Kupferacetats durch Nickelacetat zur Erzielung von irgendwelchen Effekten sehr viel länger entwickelt werden muß, und daß darüber hinaus eine Retention überhaupt erst bei sehr hohen Glycingehalten feststellbar ist, obwohl die Beständigkeitskonstante des Ni-Komplexes nur sehr wenig von der des Cu-Komplexes abweicht. Wird Tetrahydrofuran durch Dioxan ersetzt, so wird bei Cu-Zusatz sogar an Stelle einer Retention ein Frontvorsprung beobachtet, wie er auch bei Ni-, Co- und Fe(II)-Komplexen auftritt. Das Metallion erfährt dann durch die Aminosäure eine Beschleunigung. Der Effekt wird auf die unterschiedlichen Dipolmomente der Aminosäuren und auf die dann auch unterschiedliche Deformationskraft des Metallions zurückgeführt. — Die an 8 Aminosäuren gemessenen R_f-Werte steigen in Dioxan-Wassergemischen mit dem Wassergehalt.

Wird entgegen der Wielandschen Methode das Metallion auf der Startlinie aufgetragen und die Aminosäure dem Lösungsmittel zugesetzt, so zeigt nach einer weiteren Mitteilung von B. Erdem[2] die Aminosäurefront Retentionslücken, in denen sich — wie durch Besprühen mit Rubeanwasserstoffsäure festgestellt wird — das Metall befindet, das bei diesem Verfahren entgegen der üblichen Retentionsanalyse nicht am Startpunkt verbleibt. Der Effekt wird auch bei Ersatz des Tetrahydrofurans durch Dioxan für Cu-Komplexe beobachtet. Wird Cu durch Ni oder Co ersetzt, dann bleiben die Retentionslücken bei Alkohol als Lösungsmittel oder bei Dioxan-Wasser-Gemischen aus, es treten aber charakteristische Fleckverzerrungen und Konzentrationsabstufungen innerhalb der Flecken auf, die im einzelnen eingehend erörtert werden.

B. Erdem[3] hat schließlich weitere Versuche beschrieben, bei denen nach diesem „reziproken" System der Retentionsanalyse gearbeitet wird und bei denen die Aminosäure durch Oxin (0,1%) als Komplexbildner ersetzt ist. Dabei ist die Oxinfront mit der des Lösungsmittels stets identisch, wie durch Besprühen mit $FeCl_3$-Lösung festgestellt wird. Wird Cu chromatographiert, so werden nur in reinem Dioxan oder Tetrahydrofuran als Lösungsmittel ausgeprägte und der Menge des Cu entsprechende Lücken erhalten. Dioxan-Wasser-Gemische (10—30% Wasser), auch mit Eisessigzusatz sind nicht geeignet. Cadmium und Kobalt sind in Dioxan- oder Tetrahydrofuran-Wasser-Gemischen nach diesem Verfahren nicht bestimmbar. Vorzügliche, der Auftragsmenge proportionale Lücken werden in Tetrahydrofuran mit 40% Wasser an *Uranylacetat* erhalten; sie lassen sich im UV-Licht besonders deutlich bestimmen.

Die Acetylierung von Papier läßt sich in der Chromatographie nach P. Harris und F. W. Lindley[4] durch folgende Methode umgehen: Sekundärcellulose bzw. durch Behandeln mit Petroläther von Spinnöl gereinigtes Courtaulds-Garn „Seraceta", wird in trockenem Aceton zu einer 1%igen Lösung gelöst, in welcher der Papierstreifen 15 min belassen wird. Danach läßt man abtropfen und trocknet

[1] Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul, Sér. C, **21**, 1—8 (1956). Univ. Istanbul (Türkei).
[2] Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul, Sér. C, **21**, 9—15 (1956).
[3] Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul, Sér. C, **21**, 46—49 (1956).
[4] Chem. and Ind. **1956**, 922–923. Courtaulds Ltd., Droylsden, Manchester.

schnell im warmen Luftstrom, so daß ein möglichst gleichmäßiger Film entsteht. Mit dem so vorbereiteten Papier und Butylacetat-Pyridin-Wasser (1 : 5 : 10) als Eluiermittel lassen sich Phenole, disperse Farbstoffe und auch einige organische Pigmente, nicht aber isomere Toluidine, gut trennen. K. Cruse

Gaschromatographie. Die Theorie der Entwicklungs-Verteilungs-Gaschromatographie hat H. Röck[1] beschrieben und gleichzeitig auf deren Beziehungen zur extraktiven Destillation binärer Gemische hingewiesen, da sie als vorzügliches Hilfsmittel zur Ermittlung von geeigneten dritten Komponenten dienen kann, indem diese der stationären Phase bei der Gaschromatographie gleichzusetzen sind. In einer genau angegebenen Apparatur werden auch Versuche hierzu beschrieben. Die experimentell bestimmte Trennleistung an Paraffinöl, Anilin, Chinolin, Glykol und 2-Butoxyäthanol-1 als stationäre Phasen (auf Celite 545 zu 40% enthalten) steht bei Trennungen von *Benzol-Cyclohexan-*, von *Benzol-Thiophen-* und von *n-Heptan-Methylcyclohexan*-Gemischen in guter Übereinstimmung mit der Theorie.

J. G. Keppler, J. A. Schols und G. Dijkstra[2] beschreiben ein Gerät, mit dem gaschromatographische Trennungen hochsiedender Mischungen bei Temperaturen bis zu 250°C ausgeführt werden können. Das Gerät, welches bereits bei früheren Messungen verwendet wurde[3], ist ausführlich in allen Einzelheiten beschrieben, insbesondere gilt dies für den Strömungsmesser, die Dosierung, die Konstruktion der heizbaren V2A-Stahl-Säulen (110 cm lang, 10 bzw. 21 mm lichte Weite), das Packen der Säulen mit Celite 545 und Siliconfett (6 –20%) als stationärer Phase, die Konstruktion des ebenfalls heizbaren Katharometers und die Widerstandsmessung. Aus einem Testversuch geht hervor, daß 20 μg Methylcaproat in Methylcaprylat als Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen 130 und 176°C ohne weiteres bestimmt werden können. Vier Analysen können in Parallel-Aggregaten gleichzeitig registriert werden.

V. T. Brooks und G. A. Collins[4] haben die Abhängigkeit der Trennwirkung an Kieselgur in der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie von der Wahl der stationären Phase bei der Trennung von Kohlenwasserstoffen an einem größeren Material untersucht. In der von N. H. Ray[5] beschriebenen Anordnung werden bei 120°C und mit Stickstoff als Trägergas folgende stationären Phasen (45%ig) erprobt: Flüssiges Paraffin, Dinonylphthalat, Trixylenylphosphat, Polyäthylenglykol, Polypropylenglykol und Methoxypolyäthylenglykol. Die Untersuchungen haben ergeben: Unpolares Material bedingt schlechte Trennung für Substanzen mit gleichem Siedepunkt, jedoch sehr gute Trennung von Homologen. Mit wachsender Polarität der stationären Phase steigt die Trennung zwischen Aliphaten und Aromaten, da letztere steigend stärker zurückgehalten werden. An Polyäthylenglykol werden Aliphaten mit einem Siedepunkt unter 200°C von Aromaten mit gleichem Siedepunkt vollkommen getrennt. Die Trennung von Homologen gelingt dann weniger gut. Die Glykole liefern regelmäßige Spitzendiagramme und sind besonders zur Trennung von Kohlenteeren geeignet. K. Cruse

---

[1] Chemie-Ing.-Techn. **28**, 489—495 (1956). Univ. Göttingen.

[2] Recueil Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **75**, 965—976 (1956). Unilever Res. Lab., Vlaardingen (Niederlande).

[3] Dijkstra, G., J. G. Keppler u. J. A. Schols: Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **74**, 805 (1955); vgl. diese Z. **152**, 216 (1956).

[4] Chem. and Ind. **1956**, 921. The Midland Tar Distillers Ltd., Four Ashes bei Wolverhampton (England).

[5] J. appl. Chem. **4**, 21 (1954); vgl. diese Z. **152**, 216 (1956).

Die Beweglichkeit organischer Ionen in der Papierelektrophorese. Die Beweglichkeit (u_o) organischer Ionen, also auch eine Aussage über ihre elektrophoretische Trennbarkeit, läßt sich nach J. T. EDWARD[1] aus der Beziehung

$$u_o = \frac{1{,}14 \cdot 10^{-3} z}{r_w} \left(\frac{f_o}{f}\right)$$

vorausberechnen, wenn mit z die Ladung und mit r_w der VAN DER WAALS-Radius bezeichnet werden und (f_o/f) einen Faktor darstellt, mit dem die Abweichung von der symmetrischen sphärischen Gestalt gekennzeichnet wird. Nach dieser Formel berechnete Beweglichkeiten stimmten in 100 Beispielen mit den aus Grenzleitfähigkeiten abgeleiteten Werten auf 5% überein. Auf die Bedeutung dieser Beziehung für die Abschätzung der Beweglichkeiten in der Elektrophorese, zur Ermittlung von Strukturen und schließlich auch von Leitfähigkeiten, ist hingewiesen. Die ausführliche Publikation der Berechnung wird angekündigt.

Systematische Untersuchungen zur elektrochromatographischen Wanderung von Komplex-Ionen auf Whatman Nr. 120-Papier haben J. MILLER, W. F. PICKERING und F. L. WARD[2] ausgeführt. Es wird zwischen Glasplatten nach der Vorschrift von M. LEDERER und F. L. WARD[3] mit 5 V/cm jeweils 70 min elektrolysiert. Als Trägerelektrolyt wird 1, 0,1 und 0,01 n Kaliumnitratlösung verwendet. 0,004 ml Probe werden zentral aufgebracht. Untersucht werden Ag, Pb, Hg, Bi, Cd, Cu, Mn, Ni und Co in 1, 0,1 und 0,01 m Lösung. Komplexlösungen werden hergestellt, indem 1 m Lösungen durch einen Überschuß Ammoniak, alkalische Kaliumcyanidlösung, Kaliumrhodanidlösung und schwach saure oder schwach basische Äthylendiamintetraessigsäurelösung (als Dinatriumsalz) auf die Konzentration 0,1 m verdünnt werden. Die Zonen werden mit Schwefelwasserstoff (z. T. nach Zersetzen der Komplexe) sichtbar gemacht. Als interessante Ergebnisse seien hervorgehoben: Mit der Verdünnung des Trägerelektrolyten wachsen Diffusionserscheinungen und elektroosmotischer Effekt. Mit sinkender Kationkonzentration steigen Sorptionseffekte, wie durch Vergleich der Fleckgrößen ermittelt werden kann. Stark adsorbierte Ionen (Ag, Pb, Bi, Hg u. Fe) weisen starke Abhängigkeiten der Wanderung von der Konzentration auf. Mn, Ni und Co werden nur schwach adsorbiert und wandern unter allen Bedingungen nahezu gleich schnell. Hohe Trägerelektrolytkonzentration erhöht durch Aussalzeffekt die Adsorption. Allerdings wird dann die Adsorptionskapazität des Papiers erniedrigt, so daß Kationen in höheren Konzentrationen dann weniger verzögert wandern können. Stabile Komplexe (Cyanide von Ag, Cu, Ni, Co) wandern gleichartig und schneller als weniger stabile (Hg, Cd, Mn). Nur Hg verhält sich in Rhodanidlösung anionisch. Neben der bekannten Abhängigkeit der Wanderung für Äthylendiaminkomplexe vom p_H-Wert und von der Ionenstärke ist besonders hervorgehoben, daß viele Kationen Doppelflecke liefern und zwar einen anionischen für den Komplex und einen kathodischen für das Metallion.

K. CRUSE

Die wichtigsten elektrochemischen Analysemethoden hat D. BÉZIER[4] übersichtlich im Zusammenhang mit den Eigentümlichkeiten von Polarisationskurven erläutert. Behandelt werden: Gravimetrie bei Elektrolyse, Polarographie, Amperometrie, Potentiometrie, Coulometrie und Konduktometrie, ihre Hauptanwendungsmöglichkeiten, ihre Vorteile, aber auch ihre Grenzen. K. CRUSE

[1] Chem. and Ind. **1956**, 929—930. Trinity College, Dublin (Irland).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 538—544 (1956). N.S.W. Univ. of Technology, Tighes Hill (Australien).

[3] Anal. chim. Acta **6**, 355 (1952); vgl. diese Z. **138**, 387 (1953).

[4] Chim. analytique **38**, 273 283 (1956). École supérieure de Physique et de Chimie industrielles, Paris.

Konduktometrische und photometrische Titrationen. E. GRUNWALD[1] hat darauf hingewiesen, daß sich die *Äquivalenzpunktsbestimmung* bei konduktometrischen und photometrischen Titrationen in allen denjenigen Fällen, bei denen keine ausgeprägten Endpunktsablesungen möglich sind, sehr verbessern läßt, wenn berücksichtigt wird, daß alle Meßpunkte beiderseits eines Äquivalenzpunktes miteinander konjugieren. Für Titrationen, bei denen Probe und Maßlösung im Molarverhältnis 1 : 1 reagieren, läßt sich auch exakt mathematisch ableiten, daß diese Punkte sich unabhängig von der Konzentration und von der Gleichgewichtskonstante um den Äquivalenzpunkt in die Titrationskurve einordnen. Praktisch kann daher durch übliche Verlängerung der geradlinigen Kurventeile der Äquivalenzpunkt in 1. Näherung bestimmt, durch Iteration mit dem Äquivalenzpunkt näheren konjugierten Punkten aber noch deutlich präziser erhalten werden. Das auch mit der mathematischen Ableitung genau beschriebene Auswertverfahren führt zu Resultaten mit 0,5% Genauigkeit, auch wenn die Auswertung nach anderen üblichen Methoden nur auf 10% genau möglich ist.

F. SPILLNER[2] hat *die Bedeutung der Elektrodeneffekte bei der konduktometrischen Analyse* erörtert, die auch bei gut leitenden Lösungen eine Verflachung des nach der Brückenmethode beobachteten Minimums hervorrufen und den zur Analyse wesentlichen *Nullabgleich* erschweren. Es wird auch gezeigt, daß wegen des Einflusses der Meßzellenkapazität der Nullabgleich genauer ist, wenn bei guten Leitfähigkeiten niedrige Meßfrequenzen (z. B. 50 Hz) verwendet werden. Ebenso wird bewiesen, daß bei Hochfrequenztitrationen, also bei Verwendung von Außen-Elektroden, die mit der Meßlösung keinen galvanischen Kontakt besitzen, der Fehler um so kleiner wird, je höher die Frequenz ist, da die Elektrodenkapazität dann um Zehnerpotenzen kleiner ist. Auf die Ausschaltung von Induktivitäten durch Verwendung von Schichtwiderständen (Vergleichswiderstände über 1000 Ohm) ist hingewiesen. Auch praktische Vorschläge für die zweckmäßigste Meßanordnung in verschiedenen Leitfähigkeitsbereichen werden angegeben. K. CRUSE

Über den Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Elektroanalyse von $CuSO_4$ in schwefelsaurer, $AgNO_3$ in salpetersaurer und $CdSO_4$ in Tartratlösung hat V. A. KARNICKIJ[3] Versuche angestellt, die zeigen, daß die Geschwindigkeit der Ausfällung (Stromstärke I) durch die Gleichungen $\log I = a + bt$ oder $\log I = A - B/T$ ausgedrückt werden kann. a und b sind Versuchskonstanten, t Temperatur in C-Graden, T = absolute Temperatur, $B \approx 1000$. Die Siedetemperatur der Lösung ist die optimale Temperatur zur beschleunigten Elektrofällung. Die von S. V. GORBAČEV und E. P. STAROSTENKO[4] gefundenen Maxima aus den Fällungskurven ohne Ansäuern sind durch Hydrolyse zu deuten (es fiel Cu_2O statt Cu-Metall aus). Das Auftreten von Maxima weist demnach auf den Ablauf verschiedener Elektroprozesse hin und ist nicht etwa eine allgemeine Erscheinung.

A. v. WILPERT

Polarographie. H. BERG[5] empfiehlt bei polarographischen Untersuchungen die Verwendung der in Abb. 1 und 2 wiedergegebenen Bezugselektroden, die in praktisch möglichen Grenzen den Forderungen nach Unpolarisierbarkeit, geringem

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1112—1116 (1956). Weizmann Institute of Science, Rehovoth (Israel).

[2] Chemie-Ing.-Techn. **28**, 486—488 (1956). Chem. Werke Castrop-Rauxel.

[3] Ž. anal. Chim. **11**, 447—452 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Medizin. Inst., Rostow.

[4] Ž. physik. Chim. **24**, 881 (1950) [Russisch].

[5] Chem. Techn. **8**, 417 (1956). Inst. f. Mikrobiol. u. exp. Therapie, Jena.

Widerstand, Auswechselbarkeit von Füllung und Verbindungsflüssigkeit und keiner Berührung der Pt-Ableitung mit der Elektrolytlösung gerecht werden und als Quecksilbersulfat- oder Quecksilberchloridelektrode dienen können. Sie sind bei entsprechender Füllung auch in organischen Medien verwendbar. — Die zur Füllung der Elektroden notwendigen Maßnahmen sind ausführlich angegeben.

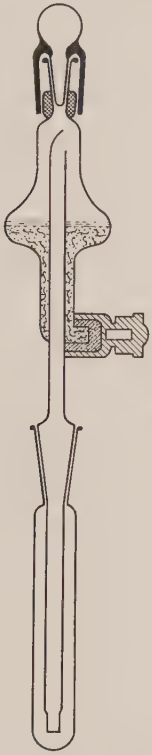


Abb. 1. Großflächen-Bezugselektrode nach BERG

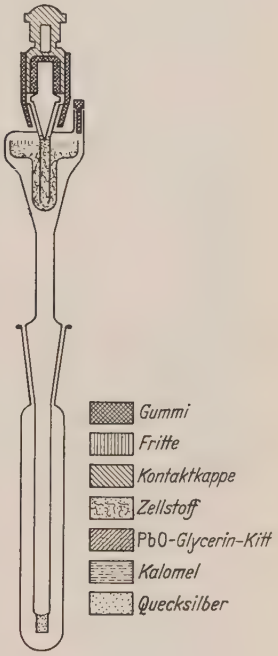


Abb. 2. Transportable Bezugselektrode nach BERG

Ein Gerät zur selbsttätigen Bestimmung der Tropfzeit bei Quecksilbertropfelektroden haben P. CORBUSIER und L. GIERST[1] beschrieben. Der fallende Tropfen passiert einen Lichtstrahl, wodurch über eine Photozelle ein Impuls entsteht, der ein elektronisches Chronometer betätigt. Das eingehend beschriebene Gerät ermöglicht auf 0,1% genaue Messungen der Tropfzeit. In Versuchen wird besonders auf den Zusammenhang zwischen Tropfzeit und Gehalt an oberflächenaktiven Substanzen eingegangen. Die Versuche bestätigen erneut die gute Reproduzierbarkeit, die an Tropfelektroden mit Tropfzeiten zwischen 3 und 6 sec erreicht wird.

Da die Stromschwankungen an der Quecksilbertropfelektrode insbesondere bei der derivativen Polarographie stören, haben M. T. KELLEY und D. J. FISHER[2] einen

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 254—261 (1956). Univ. libre, Brüssel (Belgien).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1130—1132 (1956). Union Carbide Nuclear Co., Oak Ridge, Tenn. (USA).

Siebkreis vorgeschaltet, mit dem *völlig schwankungsfreie Stromspannungkurven* erhalten werden, mit dem die Nachteile hoher (üblicher) RC-Dämpfung aber vermieden sind. Die Anordnung besteht aus vier parallel-T RC-Filtern nach L. Stanton[1], die selektiv arbeiten und die Frequenz des Tropfens (auch die Oberwellen) zu 99% aussieben, die polarographischen Stufen aber durchlassen. Die hohe Impedanz des Filters, das genau beschrieben ist, verlangt allerdings die Verwendung von Schreibern mit ebenfalls hoher Impedanz, wie z. B. von M. T. Kelley und H. Miller[2]. Die polarographischen Stufen werden auch bei starker Siebung nur wenig verändert. Das Halbstufenpotential wird abhängig von der Polarographiergeschwindigkeit etwas verschoben und zwar bei 0,1 V/min Spannungsänderung um etwa 40 mV; die übliche Eichgerade bleibt erhalten, nur ist ihre Neigung ebenfalls von der sekundlichen Spannungsänderung abhängig. Die erzielbare Dämpfung ist an Thallium-Polarogrammen illustriert und mit der üblichen RC-Dämpfung verglichen. K. Cruse

Nach J. V. A. Novák[3] kann eine *ruhende Quecksilberelektrode*, in deren unmittelbarer Nähe der Elektrolyt von einem Gasstrom durchperlt wird, als sehr empfindliche Meßelektrode zu Konzentrationsbestimmungen von Gasen oder Lösungen dienen. Wegen der großen Oberfläche der Elektrode (0,2—3,0 cm²) ist der der Konzentration des zu messenden Stoffes proportionale Faradaysche Grenzstrom 20—100mal größer als bei der Quecksilbertropfelektrode. Der Kapazitätsstrom ist dagegen klein oder gleich null. Die Elektrode ist vor allem für Messungen bei konstantem Potential geeignet. Das Verfahren wird zur *Bestimmung kleiner Sauerstoffgehalte in technischen Gasen* und zur *Bestimmung von Quecksilber(II)-Ionen in Abwässern* empfohlen. — Das Elektrolysiergefäß (Abb. 3) besteht aus zwei durch einen kurzen Gummischlauch *h* verbundenen Teilen. Der Elektrolyt strömt bei *a* mit der Geschwindigkeit 0,05—5 ml/min ein und fließt bei *e* ab. *K* ist die Meßelektrode (meist die Kathode). Die Bezugselektrode (Anode) ist ein 1,5 cm² großes Platinblech (*A*), das von einer Eisen(II)-Eisen(III)-lösung umspült wird. Um eine unerwünschte Vermischung durch das intensive Gaseinleiten im rechten Gefäß zu vermeiden (unten die spezifisch schwerere Eisenlösung, oben die Elektrolytlösung), sind die beiden Gefäße durch eine mit einer Stecknadel durchstochene Cellophanmembran *g* getrennt. Das Gas (20—500 ml/min) strömt durch *b* ein und durch *c* aus, die Eisenlösung von *d* nach *e* (*f*). Durch Heben und Senken von *f* kann man das Flüssigkeitsniveau verändern. Die mit dieser Anordnung erhaltenen Stufen sind denen an der Tropfelektrode ähnlich. Für Sauerstoff erhält man 2 Stufen von $\pi/_2 =$ —0,35 und —1,15 V. — *Bestimmung kleiner Sauerstoffgehalte* (unter 0,1%) *in technischen Gasen.* Durch die obige Elektrolysierzelle strömt eine 0,05 m NaCl-Lösung mit einer Geschwindigkeit von 0,05 bis 0,1 ml/min, die Platinbezugselektrode umspült mit der gleichen Geschwindigkeit eine Lösung, die im Liter 100 g krist. Eisen(II)-sulfat-, 75 g krist. Eisen(III)-sulfat und 50 g Schwefelsäure enthält. Das

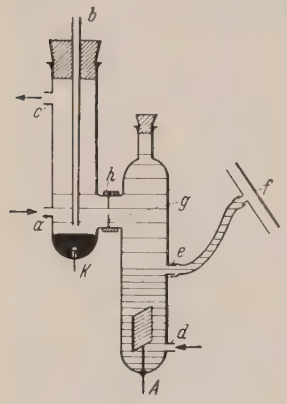


Abb. 3 Elektrolysiergefäß nach Novák

[1] Proc. I.R.E., Waves and Electronics **34**, 447 (1946).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1895 (1952); vgl. diese Z. **140**, 129 (1953).

[3] Collect. czechoslov. chem. Commun. **21**, 662—671 (1956); Chem. Listy **49**, 1476 (1955) [Tschechisch]. Akad. Wiss. Prag (ČSR).

Röhrchen *b* mündet 2 mm über der Quecksilberoberfläche. Ein Teil des zu analysierenden Gases perlt vor der eigentlichen Bestimmung durch die verwendete Kochsalzlösung, um diese zu sättigen. Man elektrolysiert mit der konstanten Spannung von 1,0 V. Zur Eichung dient Stickstoff mit bekanntem Sauerstoffgehalt. — *Bestimmung von Quecksilber(II)-Ionen in Abwasser.* Das zu untersuchende Wasser durchströmt den Raum über der Meßzelle mit einer konstanten Geschwindigkeit von mindestens 1 ml/min, um die relative Abnahme des Depolarisators, die durch die teilweise elektrolytische Abscheidung verursacht wird, konstant zu halten. Zum Rühren und zur Entfernung des Sauerstoffs dient Stickstoff. H. KURTENACKER

Über neue Fortschritte auf dem Gebiete der amperometrischen Titrationen berichtet N. KONOPIK[1]. Die schon früher[2] gewählte Einteilung in anorganische und organische Stoffe (Unterteilung der ersteren in Ionenkombinationsreaktionen und Oxydations-Reduktions-Reaktionen) wurde beibehalten. Einerseits sind innerhalb der einzelnen Haupt- bzw. Nebengruppen die Maßlösungen alphabetisch geordnet, andererseits erlauben zwei Tabellen das rasche Auffinden der zu bestimmenden Stoffe. Auf anorganischem Gebiet sind außer für die bereits angeführten Elemente[2] Bestimmungen für Gallium, Selen und Tellur hinzugekommen [Gallium(III) mit Kaliumhexacyanoferrat(II) als $Ga_4[Fe(CN_6)]_3$, mit Natriumfluorid als komplexes GaF_6^{3-} und Fe^{III} als Indicator oder mit 8-Oxychinolin; Selen als SeO_3^{2-} mit Quecksilber(I)-nitrat; Tellur als TeO_3^{2-} mit überschüssigem Kaliumdichromat und Rücktitration des Überschusses mit Eisen(II)-sulfat]. — Auf organischem Gebiet handelt es sich vorwiegend um die Bestimmung von Alkaloiden (Fällung mit Heteropolysäuren bzw. Nitroverbindungen) sowie von S-haltigen Verbindungen (die bereits bekannten, zum Teil jedoch modifizierten Methoden der Fällung mit Hg^{II}-Salzen bzw. Silbernitrat werden sowohl für die Bestimmung von Disulfiden in Aminosäuren, Peptiden, denaturiertem und nichtdenaturiertem Eiweiß, sauren Proteinhydrolysaten u. ä. als auch für die Ermittlung des Mercaptangehaltes in Kohlenwasserstoffen herangezogen). Die Anzahl der Maßlösungen wurde um die folgenden vermehrt: Eisen(III)-Salze, Kaliumxanthat, α-Nitroso-β-naphthylamin und Thallium(I)-nitrat für anorganische Ionenkombinationsreaktionen; Amidosulfonsäure, Ascorbinsäure, Calcium- (oder Natrium-)hypobromit, Chloramin T, Kaliumjodat, Natriumnitrit, Phenylarsenoxyd, Quecksilber(I)-nitrat und Vanadylacetat für anorganische Oxydations-Reduktions-Reaktionen; Phosphorwolframsäure, Pikrinsäure und Flaviansäure für organische Stoffe. — In steigendem Maße werden amperometrische Titrationen dazu verwendet, die Zusammensetzung von Niederschlägen zu ermitteln, Löslichkeitsprodukte und Beständigkeitskonstanten von Komplexen zu berechnen, die Kinetik von Reaktionen zu studieren u. a. m.
NELLY KONOPIK

Massenspektrometrie. J. D. WALDRON[3] beschreibt die Anwendungsmöglichkeiten insbesondere der Vickers-Metropolitan-Massenspektrometer *zur qualitativen und quantitativen Analyse von organischen und anorganischen Gemischen.* Das Massenspektrometer MS 7 für die Analyse fester Stoffe besitzt außer dem magnetischen ein elektrostatisches Feld als Energiefilter. Zur Analyse werden die festen Stoffe in Form von zwei Elektroden von je 0,003 Quadratzoll Querschnitt in die Ionenquelle eingesetzt und im 0,1 MV-Funken ionisiert. Zur elektrometrischen Messung wird

[1] Österr. Chemiker-Ztg. **57**, 181—193 (1956). I. Chem. Univ. Inst., Wien.

[2] KONOPIK, N.: Österr. Chemiker-Ztg. **54**, 289, 325 (1953); **55**, 127 (1954); vgl. diese Z. **145**, 198 (1955).

[3] Research (London) **9**, 306—316 (1956). Metropolitan-Vickers Electrical Co., Ltd, Manchester (England).

das Verfahren von Gorman und Mitarb.[1] benutzt. Es ist außerdem die Möglichkeit photographischer Registrierung gegeben. In Kupfer konnten beispielsweise 30 ppm Fe, 1 ppm As und 10 ppm Ag neben K und Al nachgewiesen werden. In Zirkon, Sphen, Perthit, Steinmeteoriten und Ammoniumnitrat wurden Uran- und Thorium-Spuren im Bereich von etwa 3000 ppm bis herunter zu 0,000075 ppm mit Hilfe der Isotopenverdünnungsmethode bestimmt.

A. MacDonald und R. I. Reed[2] versuchten die *Deuteriumbestimmung in Adipinsäure, Benzoesäure, Mandelsäure, Silberacetat und Wasser* in Einwaagen von 0,1 bis 2 mg durch Reduktion zu Wasserstoffgas und Bestimmung des H-D-Verhältnisses im Massenspektrometer. Es stellte sich dabei heraus, daß bei höheren D-Gehalten als 10% Fehler von der Größenordnung von 30% auftreten. Die Methode ist außerdem langwierig und umständlich. Sind jedoch nur geringe Substanzmengen vorhanden, so ist das massenspektrometrische Verfahren die einzige Möglichkeit, um Resultate zu erhalten. Die Präparation der Proben erfolgt durch Zerstörung des organischen Materials mit Dichromat und die Reduktion des dadurch gebildeten Wassers mit Uranmetall.

Mit einem Massenspektrometer für höhere Massenzahlen bestimmten S. H. Hastings, B. H. Johnson und H. E. Lumpkin[3] halbquantitativ die wesentlichsten *aromatischen Bestandteile von Gasöl-Primärdestillat.* Dazu wird das Ausgangsmaterial zuvor über Silicagel in gesättigte und aromatische Fraktionen getrennt. Die für die Analyse erforderlichen Kalibrierungsmatritzen werden abgeleitet. In einem Gasöl-Primärdestillat mit einem Siedebereich von 600—1000° F werden folgende Gruppen bestimmt, von denen die Verff. annehmen, daß sie den Hauptteil der aromatischen Fraktionen ausmachen: Benzole, Naphthenbenzole, Dinaphthenbenzole, Naphthaline, Acenaphthene, Acenaphthylene, Phenanthrene, Pyrene, Chrysene, Benzothiophene, Dibenzothiophene und Naphthobenzothiophene.

Durch Herabsetzung der Elektronenstoßspannung eines Westinghouse LV-Massenspektrometers auf 6,90 Volt bei 9,5 μA und der Ziehspannung auf 1,9 Volt war es F. H. Field und S. H. Hastings[4] möglich, *quantitative Messungen von ungesättigten Bestandteilen in Erdöl-Naphthas* zu machen, ohne daß durch Paraffine oder Naphthene wesentliche Störungen auftraten. Durch die niedrige Elektronenstoßspannung werden praktisch nur die Moleküle der ungesättigten Verbindungen ionisiert. Auf diese Weise sind Primärdestillate, katalytisch gekrackte und hydroformierte Öle, sowie Propylenpolymere analysierbar. Die Anwendung dieser Technik auf hochsiedende Stoffe wird angedeutet. J. Rasch

Die radiochemische Analyse durch Gamma-Strahlen-Spektroskopie beschreibt D. H. Peirson[5] kurz, wobei er zunächst auf die Möglichkeiten zum Nachweis und zur Bestimmung reiner Radionuclide und anschließend auf die Auftrennung von Gemischen eingeht. Durch die Gamma-Strahlen werden in einem mit Thallium aktivierten NaJ-Kristall Lichtblitze erzeugt, welche in einem Photomultiplikator zu der Gamma-Energie proportionale elektrische Impulse auslösen, die in einem Impulshöhenanalysator (Ein- oder Mehrkanaldiskriminator) selektiv gezählt werden

[1] Gorman, J. G., E. J. Jones and J. A. Hipple: Analyt. Chemistry **23**, 438 (1951); vgl. diese Z. **135**, 121 (1952).

[2] Analyst **81**, 401—403 (1956). Univ. Glasgow (Großbritannien).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 1243—1247 (1956). Humble Oil & Refiering Co., Baytown, Tex. (USA).

[4] Analyt. Chemistry **28**, 1248—1255 (1956). Humble Oil & Refining Co, Baytown.

[5] Atomics **7**, 316—322 (1956). Atomic Energy Res. Establ. Harwell N. R. Didcot, Berks. (England).

können. Die Lichtblitze in dem Kristall entstehen durch Absorption der Gamma-Strahlen, welche auf drei Wegen (Paarbildung, COMPTON- und Photoeffekt) erfolgen kann. Bei Gamma-Energien unter 2 MeV ist die Paarbildung zu vernachlässigen. Durch den COMPTON-Effekt werden im Gegensatz zu dem Photoeffekt Impulse mit kontinuierlicher Energie erzeugt. Zum Nachweis und zur Bestimmung der Radionuclide kann demnach nur der Photoeffekt ausgenützt werden. In einem Anthracen-Kristall werden praktisch nur durch den COMPTON-Effekt Lichtblitze erzeugt, so daß es möglich ist, unter entsprechenden Bedingungen durch Subtraktion der beiden Meßergebnisse den reinen Photoeffekt zu ermitteln. In der Arbeit sind mehrere Anwendungsbeispiele angegeben, z. B. *Nachweis von Verunreinigungen in Aluminium* (nach vorheriger Aktivierung mit Neutronen) und die *Bestimmung von Radionucliden in Uranspaltprodukten.* H. MÜNZEL

Untersuchung radioaktiver Stoffe. F. W. DYKES, R. D. FLETCHER, E. H. TURK, J. E. REIN und R. C. SHANK[1] beschreiben die Einrichtung eines Laboratoriums für die Analyse und die Zurückgewinnung von angereichertem Uran aus den Stäben verschiedener Reaktoren. Insbesondere gehen sie dabei auf den heißen Teil der Laboratorien ein. Es werden heiße Zellen, ihre Einrichtung, ihre Beschickung mit radioaktivem Material und sonstige Arbeitsgeräte (z. B. zur Flüssigkeitsextraktion) beschrieben. H. MÜNZEL

Zum Nachweis kurzlebiger radioaktiver Elemente beschreibt K. V. TROICKIJ[2] ein rasch und einfach ausführbares Tüpfel-Desorptionsverfahren. Praktisch wird so verfahren, daß man die Lösung der radioaktiven Elemente als Tropfen auf eine Filtrierpapierscheibe (Blauband) aufträgt, dazu ein wenig Lösung des Trägers fügt, dessen radioaktive Form man in der Prüflösung vermutet (also die nichtaktive Form des Elementes). Die Papierscheibe (auf einer kreisförmigen Unterlage ruhend, die auf einem gleichfalls kreisförmigen Fuß ruht) wird über einer (mit Asbest bedeckten) Heizplatte rasch getrocknet, dann wird ein Fällungsreagens zugesetzt, das den Träger mit seinem radioaktiven Isotop ausfällt; es wird nochmals rasch getrocknet, aber so, daß die Masse noch leicht feucht bleibt. Anschließend wird auf 5 min in eine Säure getaucht. Diese Säure darf das Radioelement mit seinem Träger nicht lösen, die anderen radioaktiven Elemente jedoch sollen gelöst werden. Durch Messen der Halbwertzeit am Filtrierpapier wird dann das gesuchte Radioelement nachgewiesen. Da alle Operationen rasch durchführbar sind, können kurzlebige Elemente (mit Halbwertzeiten von weniger als 1 Std) nachgewiesen werden. — Es wurden über 1000 Versuche durchgeführt. Zum Beispiel wird Radio-Cu mit alkoh. Rubeanwasserstoffsäurelösung gefällt, Nb und Zr werden mit Phenylarsonsäure, Seltene Erden mit Fluoriden gefällt. Fluoride, $K_4Fe(CN)_6$ und K_2SO_4 gehören zu den Gruppenfällungsreagentien. Ru wird rein als Rubeanat zusammen mit ^{103}Ru und ^{106}Ru gefällt. Nach diesem Verfahren wurden im Be-Oxyd 3, in metall. Al 4 radioaktive Elemente, in Cu-Metall außer ^{64}Cu noch radioaktive Seltene Erden nachgewiesen. A. v. WILPERT

S. NAKANO[3] untersuchte die *Trennung von Uranspaltprodukten durch Papierchromatographie.* Die erste Trennung im Anschluß an die Gruppentrennung nach E. R. TOMPKINS, J. X. KHYM und W. E. COHN[4] erfolgte durch Ionenaustausch.

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1084—1091 (1956). Phillips Petroleum Co., Idaho Falls, Idaho (USA).

[2] Ž. anal. Chim. **11**, 383—388 (1956) [Russisch] (Mit engl. Zus.fass.) Suppl. 2. Akad. der Wiss. der UdSSR, Vernadsky-Inst., Moskau.

[3] Bull. chem. Soc. Japan **29**, 219—224 (1956). Women's Coll., Sizuoka (Japan).

[4] J. Amer. chem. Soc. **69**, 2769 (1947).

Anschließend wurden die Fraktionen auf Toyo-Filterpapier Nr. 5A bzw. 5B aufgetrennt. Erstaunlicherweise sollen dabei nach den Ergebnissen des Autors die Radionuclide andere R_f-Werte besitzen als die entsprechenden Elemente; z. B. ^{91}Y: R_f 0,3; ^{90}Y: R_f 0,6 und Y (Element): R_f 0,45. Als Lösungsmittel wurde 1%ige Oxinlösung in Eisessig benutzt. Nach Ansicht des Autors ist dies auf die verschiedenen Substanzmengen und die Anwesenheit von Ionen in der aufgetragenen Lösung zurückzuführen. Die Vermutungen des Verf. werden nicht durch Versuchsmaterial gestützt.

Der Nachweis von ^{103m} Rhodium in der „Bikini-Asche" (radioaktiver Staub, welcher sich nach der Atombomben-Explosion auf den japanischen Fischerbooten in der Nähe von Bikini absetzte) gelang K. Kimura, N. Ikeda und K. Yoshihara[1]. Sie isolierten aus der Asche durch Destillation nach der $KMnO_4$-Methode[2] Ruthenium und trennten daraus das Rhodium ab. Nach P. C. Stevenson u. Mitarb.[3] wird Ruthenium durch 0,2 n und Rhodium durch 2 n Salzsäure aus einer Ionenaustauschersäule eluiert. Verff. benutzen eine Säule (6×1 cm ⌀) mit Dowex 50 (50—100 mash) in H-Form. Das isolierte Ruthenium wurde in 0,2 n Salzsäure aufgegeben, mit etwas 0,2 n Salzsäure gewaschen und dann das Rhodium mit 2 n Salzsäure eluiert. Der Trennfaktor ist schlecht. Der Nachweis des abgetrennten ^{103m} Rh wurde mit einem Flow-Counter geführt.

E. Odeblad und S. Odeblad[4] benutzen die α-Strahlen des ^{210}Po, um die Reaktion $^{27}Al\,(\alpha, n)\,^{30}P \xrightarrow[2{,}5\ m]{\beta^+} {}^{30}Si$ auszulösen. Aus der Aktivität des ^{30}P kann die Konzentration des Al im Target ermittelt werden. Die Bestimmung wird durch Bor und Magnesium gestört. Der Fehler der Methode wird hauptsächlich dadurch bestimmt, wie genau der Abstand zwischen dem Po-Präparat und dem Target reproduziert werden kann. Einer Differenz von nur 0,1 mm entspricht ein Fehler von 5%.

Nach einer kurzen Zusammenfassung der chemischen Eigenschaften des *Protactiniums* beschreiben A. J. Fudge und J. L. Woodhead[5] ihre Untersuchungen über die Isolierung und Bestimmung von ^{233}Pa, welches durch die Reaktionsfolge: $^{232}Th\,(n, \gamma)\,^{233}Th \xrightarrow[22\ m]{\beta^-} {}^{233}Pa \left(\xrightarrow[27{,}4\ d]{\beta^-} {}^{233}U\right)$ entsteht. Die Autoren isolierten zunächst mit Mangan als Träger aus bestrahltem Thorium ^{233}Pa in radiochemisch reiner Form, um ihre Trennungsmethode untersuchen zu können. Sie fanden, daß zur Trennung des Pa von dem angegebenen Gemisch folgende Methode benutzt werden kann: Zu der Lösung wird Nb als Träger gegeben, dieses durch Hydrolyse gefällt, wieder aufgelöst und als Tannat wieder ausgefällt. Pa und Nb können entweder durch Papierchromatographie oder durch Fällung des Pa mit Bariumzirkonylfluorid bzw. Zirkonperoxyd getrennt werden. Die Aktivität des ^{233}Pa wird vorteilhaft mit einem Scintillationszähler gemessen. — *Ausführung.* Abtrennung von Protactinium aus mit Neutronen bestrahltem Thorium bzw. Uranspaltprodukten mit Niob als Träger: Man versetzt die Lösung mit Flußsäure bis zu einer Konzentration von 15% HF, zentrifugiert die ausgefallenen Produkte ab, fügt der Lösung

[1] Bull. chem. Soc. Japan **29**, 395—398 (1956). Univ. of Tokyo, Tokyo (Japan).
[2] Hume, D. N.: NNES-PPR **9**, 1557 (1951).
[3] J. Amer. chem. Soc. **75**, 4876 (1953).
[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 114—117 (1956). Sabbatsbergs Hospital, Stockholm (Schweden).
[5] Analyst **81**, 417—426 (1956). Atomic Energy Res. Establ., Harwell, NR. Didcot, Berks. (England).

6 Tropfen 60%iger $HClO_4$ zu und dampft ein, bis der Rückstand zu rauchen beginnt. Nach Zusatz von 1 ml konz. Salpetersäure wird wiederum bis zum Rauchen eingedampft. Der Rückstand wird mit 5 ml konz. Oxalsäurelösung extrahiert und die Oxalsäure nach Zugabe von 5 mg Nb_2O_5 als Träger und 10 mg Zr, 10 mg Sr und 10 mg Ce (Rückhalteträger) mit $KClO_3$ durch Kochen (90 min) zerstört (die Lösung wird vorher 3 n an HNO_3 gemacht). Die entstandene Fällung wird abzentrifugiert, mit angesäuerter NH_4NO_3-Lösung gewaschen und in 10 ml 5%iger Oxalsäure gelöst. Nach dem Verdünnen mit Wasser auf 200 ml gibt man 1 mg Zirkonium und 5 ml einer Äthylendiamintetraessigsäurelösung zu, stellt auf p_H 5 ein und fällt in der Siedehitze mit 2%iger Tanninlösung das Niob und Protactinium. Der Niederschlag wird abfiltriert, getrocknet und bei 500° C verbrannt, so daß dann die Carbonate vorliegen. Zur Trennung des Protactiniums von Niob durch Fällung als Bariumzirkonylfluorid löst man das bei der Trennung angefallene Carbonatpräparat in 1 ml konz. Salzsäure und 3 ml Flußsäure durch Erwärmen, zentrifugiert und gibt zu der klaren Lösung 1 mg Zr und tropfenweise 2 ml $Ba(NO_3)_2$-Lösung (etwa 10 mg Ba) zu. Der Niederschlag wird zentrifugiert, mit Wasser gewaschen, 1 ml konz. H_3BO_3-Lösung und nach einigen Minuten 3 ml konz. HNO_3 zugegeben und in der dadurch entstandenen Lösung nach Zugabe von 5 ml HF das Ba-Salz erneut gefällt und abfiltriert. H. Münzel

Zur Verfolgung der sehr schnell verlaufenden Zersetzung von Peroxyd in wäßrigen Uranylsulfatlösungen (homogener Reaktorbrennstoff) entwickeln G. M. Watson, M. D. Silverman und H. F. McDuffie[1] eine *Leitfähigkeitsmethode*, die mit der chemischen Methode innerhalb von 5% übereinstimmt, zum Unterschied von dieser jedoch noch bei Reaktionen mit sehr kleinen Halbwertszeiten (< 30 sec und bis zu etwa 2 sec) anwendbar ist. Fügt man Wasserstoffperoxyd einer Uranylsulfatlösung zu, so steigt die Leitfähigkeit der Lösung unmittelbar danach infolge Bildung von H^+-Ionen nach der Gleichung $UO_2^{2+} + H_2O_2 \rightleftharpoons UO_4 + 2H^+$ stark an, um dann in dem Maße, wie das entstandene Uranylperoxyd unter Verbrauch von H^+-Ionen zerfällt, linear bis auf den Leitfähigkeitswert der Ausgangslösung abzusinken. Verff. verwenden die Methode zum Studium des katalytischen Einflusses etwaiger, in homogenen Reaktorlösungen vorhandener Korrosions- und Spaltprodukte auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Uranylperoxyd und führen Versuche mit Eisen(II) an (Fe^{II}-Mengen von 0—6,5 ppm bewirken ein Ansteigen der Zersetzungsgeschwindigkeit auf ungefähr das 60fache). Wegen der Einzelheiten in der Durchführung der Untersuchung muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. Nelly Konopik

Die gasometrischen Titrationen können mit einem *verbesserten Apparat* auch für Fällungs- und Komplexbildungsreaktionen angewandt werden, berichtet O. R. Gottlieb[2] in Fortführung seiner Arbeiten[3]. Das Titrationsgefäß besteht aus einem 50 ml-Kolben mit Schliff. Eine 10 ml-Bürette ist auf dem Schliff so befestigt, daß die Ausflußöffnung der Bürette bei Zusammensetzung des Gerätes in den Kolben hereinragt. Eine Capillare verbindet bei geschlossener Apparatur den Kolbenraum mit dem oberen Ende der Bürette. Am oberen Ende der Bürette ist ein Dreiweghahn angeschmolzen, der gestattet, den Gasraum des Titriergefäßes entweder mit der Atmosphäre oder mit einem horizontal liegendem Glasrohr zu verbinden. Letzteres besitzt einen Durchmesser von 5, 2 oder 1 mm bei Titrationen mit 0,1, 0,01 oder 0,001 n Lösungen. Das Ende dieses Glasrohres ist abgebogen und

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1107—1108 (1956). Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 497—503 (1956). Min. Agric. Rio de Janeiro.

[3] Gottlieb, O. R.: Anal. chim. Acta. (Amsterdam) **13**, 101, 214, 531 (1955); **14**, 24 (1956); vgl. diese Z. **150**, 356 (1956); **152**, 449 (1956); **154**, 47 (1957).

taucht in Wasser. Der horizontale Teil des Glasrohrs enthält ebenfalls Wasser, das sich bei Druckänderungen im Titriergefäß verschiebt. Vor Temperaturänderungen muß das Gerät natürlich geschützt werden. Man trägt in einer graphischen Darstellung die Verschiebung des Wassers im horizontalen Glasrohr (Volumen des entwickelten Gases) gegen das Volumen der zugefügten Maßlösung auf. Die Knickpunkte in diesem Kurvenzug stellen die Äquivalenzpunkte dar. — Die *Bestimmung von Silberionen* kann mit einer Hydrazinsalzlösung vorgenommen werden.

$$4\,Ag^+ + N_2H_4 + 4\,OH^- = 4\,Ag + N_2 + 4\,H_2O$$

Edelmetalle, Kupfer(II), Quecksilber(II) und oxydierende Anionen wie Permanganat, Jodat und Hypochlorit stören die Silberbestimmung, weil sie Hydrazin in alkalischer Lösung ebenfalls oxydieren. Die Bestimmung von Silberionen neben metallischem Silber ist dagegen möglich. — Man bringt 5 oder 10 ml der neutralen Untersuchungslösung in den Kolben, versetzt mit 0,5 ml konz. Ammoniak und 1,0 ml 0,5n Natronlauge und titriert mit eingestellter Hydrazinsulfatlösung. — *Jodid und Cyanid* lassen sich mit Silbernitratlösung bestimmen. Als Indicator dient Hydrazinsalz. — Man versetzt 5 oder 10 ml der Untersuchungslösung mit 0,5 ml konz. Ammoniak und (bei Jodid) mit 1—2 ml konzentrierter, mit Natronlauge auf Phenolphthaleinumschlag neutralisierter Hydrazinsulfatlösung bzw. (bei Cyanid) mit 3 ml 0,5 n Natronlauge und 1 ml der Hydrazinsalzlösung. In beiden Fällen wird mit eingestellter Silbernitratlösung bis zum ersten Auftreten von Gas titriert.

K. Brodersen

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Über die Bestimmung von Magnesiumoxyd in Magnesiummetall berichtet H. J. Allsopp[1]. In Anlehnung an die Arbeiten von P. Urech und R. Sulzberger[2] sowie von R. R. Rogers und G. E. Viens[3] wird metallisches Magnesium durch Destillation bei 10^{-4} Torr und 900—1000° C quantitativ verflüchtigt, während Magnesiumoxyd zusammen mit etwaigen Verunreinigungen im Rückstand verbleibt und darin komplexometrisch bestimmt wird. Zur Aufnahme der Proben dient ein kleiner, mit durchbohrtem, dicht aufsitzendem Deckel versehener Stahltiegel, welcher in ein einseitig verschlossenes Quarzrohr eingeführt wird. Letzteres wird in einem fahrbaren Schmelzofen erhitzt und ist an seinem offenen Ende mittels Wachs an ein Glaswollefilter enthaltendes, gekühltes Bronzezwischenstück angeschmolzen, welches durch Diffusions- und Ölpumpe evakuiert wird. — *Arbeitsweise.* Eine geeignete Menge der Probe (bei Gehalten von 1—6% MgO etwa 2—4 g), deren Oberfläche von Oxyd befreit ist, wird in den Schmelztiegel eingewogen und in das Quarzrohr eingeschoben, welches auf 10^{-4} Torr evakuiert und innerhalb von 2 Std langsam auf 900—1000° C erhitzt wird. Danach schiebt man den Ofen beiseite, führt den Destillationsrückstand nach Erkalten aus dem Tiegel in ein Becherglas über und dampft nach Zugabe von 10 ml Wasser, 10 ml konz. Salzsäure und 10 Tr. konz. Salpetersäure bis fast zur Trockne. Nach Aufnehmen mit etwa 10 ml Wasser gibt man 20 ml 25%ige Ammoniumchloridlösung zu, stellt gegen Lackmuspapier gerade ammoniakalisch, versetzt mit 2 Tr. Ammoniak (D 0,880) im Überschuß, erhitzt zum Sieden und filtriert. Der ausgewaschene Rückstand wird nach

[1] Analyst **81**, 469—473 (1956). Roy. Aircraft Establ., Farnborough, Hants. (England).

[2] Aluminium **30**, 163 (1954); vgl. auch diese Z. **131**, 290 (1950).

[3] J. electrochem. Soc. **97**, 419 (1950).

Auflösen in 10 ml 20%iger Salzsäure in gleicher Weise wieder ausgefällt. Die vereinigten Filtrate werden in einem 500 ml-Meßkolben aufgefüllt. Ein geeigneter aliquoter Teil (20—100 ml) wird in einen Erlenmeyer-Kolben entnommen, zu 100 ml verdünnt, mit 4—10 ml Ammoniak (D 0,880) und 10 Tr. Indicatorlösung (0,5%ige Lösung von Eriochromschwarz T in gleichen Teilen Triäthanolamin und Isopropanol) versetzt und mit 0,02 n Äthylendiamintetraacetatlösung, die gegen Magnesiumoxyd eingestellt wurde, bis zum Umschlag nach Blau titriert. — Die angeführten Beleganalysen zeigen bei Gehalten von 1—3% MgO keine größeren Abweichungen als abs. 0,07%. Der Zeitbedarf für eine Bestimmung beträgt etwa 5 Std. H. Garschagen

Die Bestimmung von inkludiertem Aluminiumoxyd in Aluminiummetall gelingt nach K. Kapitańczyk, Z. Kurzawa und M. Miedziński[1] mit komplexbildenden Säuren (Weinsäure, Citronensäure) in Gegenwart von Quecksilber als Katalysator. Verff. lösen das Aluminiummetall und außerdem die Oberflächenoxyde des Aluminiums, die eine andere Kristallstruktur und eine größere Reaktionsfähigkeit aufweisen als die inkludierten Oxyde. — *Ausführung. Lösesäure.* Man versetzt eine Lösung von 4 g Weinsäure und 1 g Citronensäure in Wasser mit 3 ml gesättigter Quecksilber(II)-chloridlösung und füllt mit Wasser auf 100 ml auf. — *Bestimmung.* Man übergießt 1 g des zu untersuchenden Aluminiummetalls mit 100 ml Lösesäure, bedeckt mit einem Uhrglas und erwärmt unter Vermeidung des Kochens bis zur völligen Auflösung des Aluminiums. Verdampfendes Wasser ersetzt man nach und nach. Man fügt 10 ml Salzsäure (1 : 1) hinzu, kocht vorsichtig binnen 5 min auf und filtriert dann zweimal durch ein mittleres oder hartes Filter. Unter dem Einfluß der Aluminiumsalzlösung quillt das Filter etwas, und erst in diesem Zustand vermag es die feinen Teilchen zurückzuhalten. Den Rückstand wäscht man auf dem Filter wenigstens 5mal mit warmer 5%iger Weinsäurelösung, dann mit destilliertem Wasser bis zum Aufhören der Aluminiumreaktion. Etwa noch im Filter befindliche Quecksilberkügelchen entfernt man durch vorsichtiges Neigen des Trichters. Das Filter mit dem Niederschlag verbrennt man im Platintiegel, schmelzt mit 3—4 g Kaliumpyrosulfat, löst die Schmelze in Wasser, überträgt in einen 100 ml-Meßkolben und versetzt mit 1 ml Salzsäure (1 : 25) und 20 ml 40%iger Ammoniumacetatlösung. Nach dem Durchmischen gibt man 4 ml einer Lösung von 5 g Na_2CO_3 und 5 g KCN in 90 ml Wasser zu, läßt 10 min stehen, versetzt hierauf mit 10 ml 0,1%iger, 0,05 ml konz. Salzsäure (je Liter) enthaltender Hämatoxylinlösung und 4 ml 10%iger Essigsäure und füllt mit Wasser zur Marke auf. Nach 20 min photometriert man bei 540 mμ (Gelbgrünfilter). Die Eichkurve wird mit einer Kaliumaluminiumsulfatlösung in gleicher Weise ermittelt. H. Freytag

Zur photometrischen Bestimmung kleinster Mengen Gallium und Indium in Germanium und Germaniumdioxyd werden von C. L. Luke und M. E. Campbell[2] nach Abtrennen des Germaniums durch Destillation als Chlorid Gallium und Indium aus dem Destillationsrückstand von allen störenden Elementen durch geeignete Extraktionen isoliert. Nach Ausschütteln mit Äther aus 6n Salzsäurelösung wird Gallium als Oxinat aus Alkalicyanidlösung mit Chloroform extrahiert. Indium wird zunächst als Dithizonat durch Chloroformextraktion aus alkalischer Cyanidlösung abgetrennt und anschließend als Oxinat aus wäßriger Lösung bei p_H 3,5 mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Extinktionen der erhaltenen Chloroformextrakte werden bei 400 mμ gemessen. — *Ausführung.*

[1] Roczniki Chem. **30**, 607—612 (1956) [Polnisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Techn. Hochsch., Posen (Poznań).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1340—1342 (1956). Bell Telephon Labs., Inc., Murray Hill, N. J. (USA).

Galliumbestimmung: Man löst und destilliert die Probe nach einer bereits früher zur Bestimmung von Phosphor angegebenen Methode[1], jedoch ohne Zugabe von Bromwasserstoffsäure. Den Destillationsrückstand dampft man zum Vertreiben der Perchlorsäure zur Trockne ein, kühlt ab und löst den Eindampfrückstand in 25 ml Salzsäure (1 : 1). Die erhaltene Lösung wird fast zum Sieden erhitzt, danach gekühlt, im 125 ml-Scheidetrichter mit 25 ml säuregewaschenem Äther (200 ml Äther werden in einem Scheidetrichter 3mal mit je 30 ml Salzsäure [1 : 1], in der etwa 50 mg Natriumsulfit gelöst wurden, gewaschen) 30 sec kräftig geschüttelt. Der Ätherextrakt wird 2mal mit je 2 ml Salzsäure (1 : 1) 10 sec gewaschen, anschließend erst mit 15 ml, dann mit 10 ml Wasser 30 sec kräftig geschüttelt. Die wäßrigen Schichten werden nach Vertreiben der Ätherreste gekühlt, worauf man in einem 125 ml-Scheidetrichter mit 1 Tr. 0,1%iger m-Kresolrotlösung, dann mit Ammoniak bis zum Farbumschlag des Indicators, unmittelbar danach mit 5 ml 10%iger Natriumcyanidlösung versetzt. Die erhaltene Lösung wird 30 sec mit 20,0 ml frisch bereiteter Oxinlösung (2,000 g Oxin in 200 ml Chloroform) kräftig geschüttelt. Der Chloroformextrakt wird durch ein trockenes 5 cm-Filter filtriert und unverzüglich bei 400 mμ unter Verwendung von 5 cm-Küvetten photometriert. Vergleichslösung ist Chloroform. Eine Blindwertbestimmung wird in der beschriebenen Weise durchgeführt. Die Eichkurve, die den Bereich von 0—35 μg Ga/ml umfaßt, wird unter den beschriebenen Bedingungen aufgestellt. — *Indiumbestimmung:* Die Probe wird wie bereits angegeben[1] gelöst und destilliert. Den Destillationsrückstand dampft man auf etwa 0,2 ml ein, kühlt ab, verdünnt mit 10 ml Wasser und spült 2mal mit je 5 ml Wasser in einen 125 ml-Scheidetrichter. Es werden 2 ml 10%ige Ammoniumcitratlösung und 1 Tr. 0,1%ige m-Kresolpurpurlösung hinzugefügt. Man läßt Ammoniak bis zum Farbumschlag des Indicators zutropfen, gibt dann 5 ml Perchlorsäure (1 : 9) und 10 ml 0,1%ige Dithizonlösung (0,5 g in 500 ml Chloroform) hinzu und schüttelt zur Extraktion des Wismuts kräftig 1 min. Man wäscht die wäßrige Phase mit etwa 2 ml Chloroform, wiederholt die Extraktion und das Nachwaschen und schüttelt anschließend noch 15 sec mit 5 ml Chloroform. Die Chloroformschicht wird beseitigt. Die wäßrige Lösung wird mit Ammoniak bis zum Farbumschlag des Indicators nach Purpur neutralisiert (ist die Lösung durch Gegenwart von Chrom stark rosa gefärbt, fügt man vorher noch 1—2 Tropfen 0,1%ige m-Kresolpurpurlösung hinzu). Anschließend gibt man 5 ml 10%ige Natriumcyanidlösung zu und schüttelt kräftig 1 min mit 10 ml 0,01%iger Dithizonlösung. Mit 2 ml Chloroform wird nachgewaschen. Das Extrahieren und Nachwaschen wird noch 2mal wiederholt, worauf man die wäßrige Schicht entfernt. Die vereinigten Chloroform- und Waschextrakte werden in einem zweiten 125 ml-Scheidetrichter mit 50 ml ammoniakhaltigem Wasser (man gibt zu 500 ml Wasser 1 Tropfen Ammoniak) 15 sec kräftig geschüttelt. Man wäscht mit 2 ml Chloroform nach, dampft die organische Phase mit 0,5 ml Salpetersäure zum Vertreiben des Chloroforms ein, fügt 1 ml Perchlorsäure zu und setzt das Eindampfen bis zum Auftreten von Perchlorsäuredämpfen langsam fort. Der Eindampfrückstand (0,2 ml) wird mit 20 ml Wasser verdünnt. Die Lösung soll farblos sein. Man fügt 1 ml 1%ige Natriummetabisulfitlösung, 1 Tr. 0,1%ige m-Kresolpurpurlösung und ein Stückchen Kongorotpapier hinzu, läßt Ammoniak bis zum Farbumschlag des Indicators zutropfen und setzt die Neutralisation vorsichtig mit verd. Ammoniak (1 : 9) fort, bis die Ränder des Indicatorpapiers sich eben rot zu färben beginnen. Die neutralisierte Lösung wird in einem 125 ml-Scheidetrichter mit 25 ml Ammoniumnitrat-Phthalatpuffer (p_H 3,5) versetzt. Man fügt 20,0 ml Oxinlösung hinzu (1,000 g in 200 ml Chloroform) und führt die Extraktion und photometrische Bestimmung des Indiums in der für

[1] Luke, C. L., and M. E. Campbell: Analyt. Chemistry **25**, 1588 (1953); vgl. diese Z. **144**, 159 (1955).

die Galliumbestimmung angegebenen Weise fort. Eine Blindwertbestimmung wird durchgeführt. Die Eichkurve umfaßt den Bereich 0—50 μg In/ml. Das zum Ansetzen der Oxinlösung und zum Waschen der Extrakte verwendete Chloroform wird über Siliciumcarbid und Calciumoxyd frisch destilliert. K. Machner

Zur Thalliumbestimmung in Blei, Zink und Cadmium entwickelt H. Pohl[1] ein Verfahren, bei dem das Thallium durch eine Vorextraktion aus bromwasserstoffsaurer Lösung mit Isopropyläther quantitativ von den Hauptlegierungselementen Pb, Zn und Cd getrennt und anschließend das Thallium als Carbaminat photometrisch bestimmt wird. — *Ausführung.* Man löst 4 g Einwaage in etwa 15 ml konz. Salpetersäure unter Zusatz von etwas Wasser und dampft die Lösung fast ein. Nach dem Auflösen des Salzrückstandes in Wasser wird im 100 ml-Meßkolben aufgefüllt. Je 25 ml Abnahme werden mit 2 ml 37%iger Bromwasserstoffsäure versetzt; in die eine Abnahme (Blindansatz) gibt man 1 ml 1%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung, in die andere Abnahme (Meßwert) 5—10 Tr. gesättigtes Bromwasser und erhitzt beide 1—2 min zum Sieden. Bei bleihaltigen Proben filtriert man vom ausgefallenen $PbBr_2$ bzw. $PbCl_2$ ab, wäscht aus und macht in der Meßwertlösung durch Zugabe von 5 Tr. 40%iger Sulfosalicylsäure den Bromüberschuß unschädlich. Anschließend extrahiert man beide Ansätze mit je 5 ml Isopropyläther durch 3 min langes Schütteln und wiederholt dies 4mal. Die einzelnen Extrakte schüttelt man daneben 3 min lang mit 10 ml eines Tarngemisches [2 ml Ammoniumcitratlösung (s. u.), 2 ml 10%ige Äthylendiamintetraacetatlösung (Dinatriumsalz), 2 ml 10%ige Kaliumcyanidlösung und 4 ml 10%iges Ammoniak] sowie 1 ml 1%ige Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung (Carbaminat-Reagenslösung). Man wiederholt diese Umwandlungsextraktion mit den 4 einzelnen Ätherextrakten mit dem gleichen Tarngemisch. Die vereinigten Extrakte des Tl-Carbaminates werden im 25 ml-Meßkolben mit Isopropyläther aufgefüllt und bei 290 nm oder 325 nm in 15 mm-Quarzküvetten gemessen. Verwendet man eine Osram Spezial-Hg-Lampe HNS 1250 mit Schottfilter UG 5 (Schwerpunkt 310 bis 320 nm), so kann man auch mit einem Colorimeter mit Selen-Photoelementen arbeiten. Die Einmeßkurve stellt man mit steigenden Mengen Thallium(III)-chlorid-Testlösung (10 μg Tl^{III}/ml) unter obigen Bedingungen auf. Die Werte sind bis 100 μg Tl proportional und bleiben etwa 20 min konstant. Beleganalysen von Pb, Zn und Cd-Proben mit Tl-Gehalten von 0,0004—0,05% zeigen gute Übereinstimmung mit den Sollwerten. Bei einem maximalen Analysenfehler von $\pm$ 10%, benötigt man etwa 40 min für eine Probe mit Blindwert. — Ammoniumcitratlösung: 200 ml 20%ige Citronensäurelösung, 600 ml 10%ige NH_4OH-Lösung und 100 ml 20%ige NH_4Cl-Lösung werden auf 1 l aufgefüllt. H. Pohl

Zur photometrischen Bestimmung kleiner Mengen Zinn in organischem und anorganischem Material (z. B. in *Blei* oder 1%iger *Antimon-Bleilegierung*) empfiehlt C. L. Luke[2] Phenylfluoron als Reagens. Durch geeignete Trennungs- und Extraktionsverfahren (Schwefelwasserstoffällung, Extraktionen mit Kupferron und Diäthyldithiocarbaminat) wird das Zinn von allen störenden Elementen abgetrennt und isoliert. Die Bestimmung ist sehr empfindlich. Die Absorption der zwischen Zinn und Phenylfluoron entstehenden Farbverbindung wird bei 510 mμ gemessen. Wegen der Durchführung der Bestimmung, bei der viele Einzelheiten zu beachten sind, kann auf die ausführlichen Arbeitsvorschriften in der Originalarbeit verwiesen werden. K. Machner

[1] Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. **9**, 530 (1956). Bundesanst f. Materialprüf. Berlin-Dahlem.

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1276—1279 (1956). Bell Telephon Labs., Inc., Murray Hill, N. J. (USA).

Die Titration von Blei mit Chromat unter Verwendung von Siloxen als Chemilumineszenz-Indicator[1] wird nach neuen Versuchen von F. KENNY und R. B. KURTZ[2] durch Mangan(II), Nickel(II), Eisen(III), Zink(II), Calcium und Magnesium nicht gestört. Dagegen macht anwesendes Zinn die Bestimmung unmöglich, die auch dann nicht durchführbar ist, wenn man das Zinn als Jodid verflüchtigt. Als brauchbar erweist sich aber die Verflüchtigung mit Bromwasserstoffsäure als $SnBr_4$, wobei gleichzeitig etwaige Störungen durch Antimon oder Arsen beseitigt werden. — *Bleibestimmung in Blei-Zinnlegierungen.* Man behandelt die etwa 0,5 g Pb enthaltende Einwaage mit 5 ml 48%iger Bromwasserstoffsäure, gibt noch 5 ml Bromreagens (2 Vol Brom + 7 Vol 48%ige Bromwasserstoffsäure) tropfenweise zu, verdampft (mit Ultrarotstrahler) zur Trockne und erhitzt noch weitere 15 min. Der zerkleinerte Rückstand wird mit 8 ml 6 m Salpetersäure bis zum Verschwinden der Bromfärbung erhitzt und dann mit Wasser auf höchstens 25 ml verdünnt. Man stellt mit Ammoniak auf p_H 2,6—2,8 ein (Glaselektrode), versetzt mit 75 mg Siloxen und titriert mit 0,1 m K_2CrO_4-Lösung, wie früher[1] angegeben. Die Resultate sind auf etwa 0,2% genau. Die Genauigkeit kann noch erhöht werden, wenn man den kleinen Indicatorfehler berücksichtigt, der etwas von der Herstellungsmethode des Indicators abhängt. Man bestimmt ihn jeweils durch Titration von genau 0,1000 m $Pb(NO_3)_2$-Lösung mit genau 0,1000 m K_2CrO_4-Lösung unter den Bedingungen der Arbeitsvorschrift. J. EISENBRAND

Bromatometrische Titration von Antimon in Zinn- und Bleilegierungen. Die Störung, welche die potentiometrische Titration von Antimon mit Bromat durch Cu^+, Ti^{3+} und andere reduzierende Ionen erfährt, kann nach D. A. DETMAR und W. VAN DER VELDE[3] dadurch umgangen werden, daß V^{5+} zugesetzt wird, wobei alle anderen Ionen, die Bromat reduzieren, rasch oxydiert werden, während Sb^{3+} nur sehr langsam in Sb^{5+} übergeführt wird. Das gebildete V^{4+} wird von Bromat ebenfalls nur äußerst langsam oxydiert. Größere Mengen Eisen stören. Das Verfahren wird zur Antimonbestimmung in Blei- und Zinnlegierungen empfohlen. — *Ausführung.* Man löst 0,5—1 g der Probe in 25 ml (bei hohen Pb-Gehalten mehr) einer Mischung aus 100 ml Salzsäure (D 1,19) und 10 ml Brom, gibt, wenn die Einwaage weniger als 10 mg Cu^{2+} enthält, 1,5 ml 0,1 m $CuCl_2$-Lösung in 2 n Salzsäure hinzu, engt auf < 20 ml ein, verdünnt mit 100 ml 2 n Salzsäure und erhitzt zum Sieden. Dann läßt man unter Rühren 0,1 m $TiCl_3$-Lösung in 2 n Salzsäure zutropfen, bis sich an der Platinelektrode ein Potential von etwa — 50 mV (gemessen gegen die gesättigte Kalomelelektrode) einstellt. Alle störenden Ionen werden dabei reduziert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur, wobei das Potential auf + 100 mV ansteigen kann, gibt man 0,1 mV^{5+}-Lösung (siehe unten) hinzu, bis 1 Tropfen einen Potentialsprung von 50—100 mV auf etwa 400 mV bewirkt. Anschließend wird mit 0,1 m $KBrO_3$-Lösung, bis der scharfe Potentialsprung eintritt, der auf das freiwerdende Brom zurückzuführen ist, titriert. — Zur *Darstellung der V^{5+}-Lösung* löst man 4,6 g V_2O_5 in 40 ml 10%iger Natronlauge, neutralisiert mit 6 n Salzsäure gegen Lackmuspapier, fügt 300 ml 2 n Salzsäure hinzu und schüttelt. Dann verdünnt man gegebenenfalls nach Filtration mit 2 n Salzsäure auf 500 ml. G. DENK

Zur Bestimmung des Bleis und seiner Verbindungen in den aktiven Massen von Bleiakkumulatoren löst man nach N. A. FILIPPOVA und T. F. DUBROVSKAJA[4] aus

[1] KENNY, F., und R. B. KURTZ: Analyt. Chemistry **25**, 1550 (1953); vgl. diese Z. **146**, 364 (1955); vgl. auch diese Z. **135**, 280 (1952); **141**, 55 (1954); **147**, 56 (1955).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1206—1207 (1956). Hunter College, New York, N. Y.

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 173—180 (1956). T. N. O., Rijswijk (Holland).

[4] Zavodskaja Laborat. **22**, 907—911 (1956) [Russisch]. Zweigstelle des forschungswiss. Akkumulatoren-Inst., Podolsk.

der Probe zuerst das Oxyd PbO (dessen Anwesenheit das Auflösen von $PbSO_4$ behindert) mit Essigsäure, dann wird das $PbSO_4$ mit konz. Kochsalzlösung ausgezogen, endlich das übrigbleibende metallische Pb der negativen oder das PbO_2 der positiven Masse mit Salpetersäure (+ H_2O_2) gelöst. Die Bestimmungsergebnisse in allen 3 Extrakten werden addiert. — *Ausführung.* Die Einwaage (2—2,5 g der geladenen Platte, 1 g der entladenen) wird 15 min mit 100 ml 5%iger Essigsäure bearbeitet, durch Blaubandfilter filtriert und je 2—3 mal mit 5%iger Essigsäure und 40—50%igem Alkohol bis zum Verschwinden der Pb-Reaktion (Prüfung mit Na_2S) nachgewaschen. Das Filtrat wird mit 5%iger Essigsäure (oder Wasser beim komplexometrischen Verfahren) auf 500 ml verdünnt. 25—50 ml davon werden mit 40—50 ml 5%iger Essigsäure und 4—5 Tropfen 1%iger Diphenylcarbazonlösung als Indicator versetzt und mit Ammoniummolybdatlösung bis zur bleibenden Rosafärbung titriert. Beim komplexometrischen Verfahren werden 10—15 ml des Filtrats mit 50—75 ml Wasser, 15 ml Pufferlösung (100 ml 10%ige Weinsäure + 100 ml Ammoniakpuffer, enthaltend 5,4 g NH_4Cl und 35 ml 25%iges NH_3) und einer Messerspitze Indicator (Eriochromschwarz T-NaCl-Gemisch 1:500) versetzt und mit 0,03 n Äthylendiamintetraacetatlösung titriert. — Das Filter mit dem Niederschlag wird 1 Std mit 100 ml 20%iger NaCl-Lösung gerührt, filtriert, mit 10%iger NaCl-Lösung auf 250 ml verdünnt und die Bestimmung des Bleis wie oben durchgeführt. — Der ungelöst gebliebene Rückstand wird in 25 ml Salpetersäure (1:4) unter Erwärmen gelöst. Bei PbO_2 (positive Masse) werden einige Tropfen Perhydrol zugegeben, die später wieder fortgekocht werden (5—10 min). Man verdünnt, filtriert, füllt auf 250 ml auf und bestimmt das Pb wie oben. Soll nur das metall. Pb bestimmt werden, werden 1 g der negativen, 5 g der positiven Masse mit 5 bzw. 10 g Zucker und 50 ml 4 n NaOH 1 Std erhitzt. Pb-Metall bleibt ungelöst. Es wird mit n Natronlauge nachgewaschen, in HNO_3 gelöst (von Ruß filtriert) und weiter wie oben bestimmt.

A. v. Wilpert

Eisen, Stahl. S. Eckhard, W. Koch und C. Mahr[1] berichten über ein *Verfahren zur Analyse der Gefügebestandteile von Stählen.* Zur Isolierung der Gefügebestandteile aus dem Stahl dient die Elektrolyse in neutralem Elektrolyten, wobei die zu zerlegende Stahlprobe als Anode geschaltet wird. Die Gefügebestandteile liegen nach der Elektrolyse zum Teil auf der Oberfläche der Stahlprobe frei und werden von dort durch eine Ultraschallbehandlung abgenommen. Sie werden mit weiteren Anteilen, die bereits während der Elektrolyse abgefallen sind, auf einem Cellafilter gesammelt und mit Alkohol vom Elektrolyten freigewaschen. Durch eine Reihe von Trennungsoperationen (Dichte, magnetische Scheidung, Flotation, Chlorierung) werden die Bestandteile in verschiedene Gruppen (Carbide, Oxyde, Sulfide, Nitride usw.) aufgeteilt, die zum Teil nur in Mengen von 0,1 mg anfallen. Die weitere Untersuchung setzt sich aus spektralanalytischen und mikrochemischen Prüfungen zusammen. Für die Spektralanalyse wird ein leitprobenfreies Verfahren entwickelt, bei welchem gleichzeitig mit der Durchführung der Analyse die Schwärzungskurve des verwendeten Plattenmaterials aufgenommen wird. Aus Substanzmengen von 3 bis 20 mg werden Preßlinge hergestellt, Mengen von 0,05 bis 3 mg werden lösungsanalytisch untersucht. Oxyde können rein spektralanalytisch mit einem mittleren Fehler der Einzelmessung von 2,5 bis 3% untersucht werden. Bei Carbiden, Nitriden und Phosphiden werden die spektral unempfindlichen Bestandteile und der Hauptbestandteil mikroanalytisch, die Nebenbestandteile spektralanalytisch bestimmt. Alle Verfahren sind ausführlich beschrieben.

H. Kurtenacker

[1] Angew. Chem. **68**, 296—302 (1956). Max-Planck-Inst. f. Eisenforsch. Düsseldorf, u. Univ. Marburg/L.

J. Marot[1] *hat die Wasserstoffbestimmung in Stählen durch Vakuumextraktion bei 500 bis 1100° C* erneut überprüft, um die optimale Entgasungstemperatur festzustellen. Untersucht wurden die Schweißraupen dreier Elektrodentypen sowie verschiedene unlegierte und niedrig legierte Stähle. Die Extraktionstemperaturen lagen bei 500, 600, 700, 800, 900, 1000 und 1100° C. Bei 600° C erhält man ein Gasgemisch mit 90—95% H_2 (Rest: O_2, N_2, CO_2, CO und CH_4), das praktisch als reiner Wasserstoff angesehen werden kann. Wenn es sich um Stähle mit höheren Wasserstoffgehalten oder um Schöpfproben flüssigen Stahles handelt, sind 600° C und 30 min Extraktionsdauer ausreichend. Dagegen muß bei geringen Wasserstoffgehalten eine Temperatur von 900 bis 1000° C angewandt werden, um einen Wasserstoffrest von 0,7 bis 1,5 ml/100 g zu vergasen. Da der prozentuale Anteil des Wasserstoffs in den extrahierten Gasen mit steigender Temperatur stark zurückgeht und die Gehalte an CO und N_2 steigen, müssen die Gase sorgfältig analysiert werden. — *Ausführung.* Die Vakuumextraktion erfolgt nach dem Verfahren von F. Meunier und A. Demarez[2]. Die polierten und entfetteten Proben werden über eine Hg-Schleuse und einen Hg-Lift in einen Hochfrequenz-Quarzofen gebracht und anschließend entgast. Vorpumpe und Diffusionspumpe erzeugen ein Vakuum von 10^{-3} bis 10^{-4} mm Hg. Zu den Druckmessungen benutzt man ein MacLeod-Manometer. Kohlensäure und Wasserdampf werden durch flüssigen Sauerstoff kondensiert. Danach läßt man die Hauptmenge der extrahierten Gase im Analysator über eine 500° C heiße Kupferoxydschicht zirkulieren, bis Wasserstoff und Kohlenoxyd vollständig in Wasser und Kohlendioxyd übergeführt sind, die durch Abkühlen auf — 115° C bzw. — 180° C kondensiert werden. Der Gasanteil, der sich nicht oxydieren und verflüssigen läßt, rechnet als Stickstoff. Die Mengenbestimmung geschieht durch Druckmessung. Den Wasserstoff- und den Kohlenoxydgehalt ermittelt man nach dem Wiedervergasen ebenfalls durch Messung des Druckes. — Zur Eichung der Apparatur dienen gasgefüllte Ampullen, deren Volumina mit Quecksilber tariert werden. Das dafür verwandte Kohlenoxyd wird aus Ameisensäure und Schwefelsäure, der dazu benötigte Wasserstoff aus reinem Zink und Salzsäure in bekannter Weise erzeugt, mittels Natronlauge, Chlorcalciums und konz. Schwefelsäure gereinigt und bei gemessenem Druck eingefüllt. Der Analysator ist auf Dichtigkeit zu prüfen und sein Blindwert festzustellen.

J. Suin de Boutemard

Um Spuren von Aluminium in Stählen nephelometrisch als Aluminiumkupferronat[3] bei p_H 3,9 bestimmen zu können, ist es nach R. Rosotte[4] erforderlich, die Eisenmenge, die nach der elektrolytischen Abtrennung an einer Hg-Elektrode noch in Lösung verbleibt, entweder nach vorangegangener Reduktion mit Hydroxylaminhydrochlorid mittels o-Phenanthrolin colorimetrisch zu ermitteln und eine Korrektur anzubringen, oder das störende Eisen in stärker saurer Lösung mit Kupferron zu fällen und durch Ausschütteln mit einem organischen Lösungsmittel zu entfernen[5, 6]. Die Verfasserin gibt Vorschriften für beide Methoden an, zieht jedoch die letzte vor. — *Arbeitsweise.* Man behandelt 1 g Späne mit 40 ml Schwefelsäure am siedenden Wasserbad, filtriert nach beendigter Reaktion durch ein kleines Filter, verascht das Filter in einem Platintiegel, schließt den Rückstand

[1] Rev. Métallurgie **52**, 943—960 (1955). Section du Hainaut, Centre Nation. Rech. Métallurg. (Frankreich).

[2] Rev. Métallurgie **48**, 598 (1951); vgl. diese Z. **137**, 384 (1953).

[3] Rocquet, P.: Rev. Métallurgie **40**, 276 (1943); vgl. diese Z. **128**, 331 (1948).

[4] Chim. analytique **38**, 250—252 (1956).

[5] Meunier, P.: Bull. Soc. Chim. biol. **17**, 548 (1935); vgl. auch diese Z. **107**, 226 (1936).

[6] Short, H. G.: Analyst **75**, 420 (1950); vgl. diese Z. **134**, 66 (1951/52).

mit 1 g $KHSO_4$ auf, löst die Schmelze, vereint die Lösung mit dem Filtrat und elektrolysiert an einer Hg-Kathode. Dann filtriert man durch eine Glasfritte G 2. bringt das Filtrat auf p_H 0,3 (Glaselektrode), fügt 2 ml 5%ige Kupferronlösung (unmittelbar vor Gebrauch hergestellt und durch Filtration über Kohle entfärbt) hinzu, rührt und läßt 5 min stehen. Nun versetzt man mit 40 ml Benzol-Äthergemisch im Volumverhältnis 1 : 1, gesättigt an bidest. Wasser, und schüttelt gut durch (Extraktion von Fe-Kupferronat; bei starker Färbung der organischen Phase neuerliche Zugabe von Kupferronlösung und anschließende Extraktion). Hierauf trennt man die beiden Phasen, wäscht die wäßrige mit 20 ml Extraktionsflüssigkeit, trennt neuerlich und erhitzt die wäßrige Lösung bis zur Bildung weißer Nebel (Zerstören von überschüssigem Kupferron). Nach dem Abkühlen nimmt man mit Wasser auf, bringt in einen Meßkolben von 50 ml, füllt auf, fügt zu einem aliquoten Teil von 5 ml 7 ml 20%ige Ammoniumacetatlösung hinzu, verdünnt auf etwa 80 ml, stellt entweder mit Schwefelsäure- oder mit Ammoniaklösung auf p_H 3,9 (0,02%ige alkoholische Bromphenolblaulösung) ein, versetzt mit 1 ml 5%iger Kupferronlösung, füllt auf 100 ml auf, rührt um, hält 45 min in einem Wasserbad bei 23° C und mißt die Absorption bei 450 μm (Kontrollmessung nach $^1/_2$ Std). Für die Eichskala werden Lösungen mit 10—50 μg Al mit 5 ml 3 n Schwefelsäurelösung versetzt und, wie eben beschrieben, behandelt. NELLY KONOPIK

J. R. BISHOP[1] führt die *Bestimmung geringer Mengen Aluminium in Eisen und Stahl mit Hilfe der Säulenchromatographie* durch. Das Verfahren beruht darauf, daß Eisen und die meisten anderen Legierungsmetalle aus einer Cellulosesäule mit angesäuertem Methyläthylketon ausgewaschen werden, während Aluminium und Nickel zurückbleiben. Diese beiden Metalle werden anschließend mit verdünnter Säure eluiert und das Aluminium polarographisch nach der Methode von H. H. WILLARD und J. A. DEAN[2] bestimmt. — *Ausführung.* 0,1—1,0 g der etwa 50 μg Aluminium enthaltenden Stahlprobe werden in 10 ml konz. Salzsäure unter gelindem Erwärmen gelöst, mit 10 ml Wasser verdünnt und durch tropfenweise Zugabe von 1 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd oxydiert. Nach Verkochen des Peroxydüberschusses engt man auf 5 ml ein, versetzt nach Erkalten auf einmal mit 25—50 ml frisch destilliertem Methyläthylketon, gegebenenfalls noch mit einigen Tropfen konz. Salzsäure, um die Ausbildung einer homogenen Lösung zu erreichen, und gibt auf eine wie folgt vorbehandelte Cellulosesäule auf: Eine Aufschlämmung von 5 g Cellulose-Pulver (Whatman, Standard grade) in 90 ml Salzsäure (1 : 5) wird in ein mit verdünnter Säure gewaschenes, siliconiertes Chromatographierrohr eingefüllt. Man wäscht nacheinander mit 200 ml Salzsäure (1 : 5), 200 ml Wasser, 100 ml frisch dest. Methyläthylketon und 100 ml eines Eluierungsmittels aus 80 ml konstant siedender Salzsäure und 1920 ml frisch dest. Methyläthylketon. Die Probe wird mit wenig Eluierungsmittel in die Säule eingewaschen, wobei man vor jeder Zugabe abtropfen läßt, und anschließend mit Portionen von je 2 ml des gleichen Lösungsmittels bis zur Entfernung des Eisens aus der Säule nachwäscht. Nach Durchgabe von noch 50 ml Eluierungsmittel und Abtropfen verwirft man das Eluat und wäscht das Aluminium und etwa vorhandenes Nickel mit 200 ml Salzsäure (1 : 5) aus. Das anfallende Eluat wird zur Trockne eingedampft, mit 0,5 ml 60%iger Perchlorsäure im bedeckten Becherglas bis zum Rauchen und dann im offenen Gefäß erneut zur Trockne eingedampft. Den Rückstand löst man mit wenigen Tropfen Perchlorsäure (1 : 1), stellt mit 10%iger Natronlauge gegen Methylrot gerade alkalisch, säuert durch tropfenweisen Zusatz von 1 n Perchlorsäure wieder an und versetzt noch mit 0,2 ml 5 n Perchlorsäure. Nach Zugabe von 1 ml 2 n Natrium-

[1] Analyst **81**, 291—294 (1956). The Metal Box Comp. Ltd., Acton, W. 3 (England).
[2] Analyt. Chemistry **22**, 1264 (1950); vgl. diese Z. **133**, 439 (1951).

acetatlösung und 5 ml einer 0,1%igen Lösung von Solochrome Violett RS füllt man in einem 10 ml Meßkölbchen zur Marke auf. Man stellt das Kölbchen 5 min in ein Wasserbad von 55—70° C, läßt abkühlen und polarographiert nach Entfernung des Sauerstoffs im Spannungsbereich von 0 bis —0,8 V gegen eine Normalkalomelelektrode. Größere Mengen Nickel stören die polarographische Aluminiumbestimmung und müssen deshalb nach dem Elueren durch Elektrolyse an einer Quecksilberkathode entfernt werden. — Die Resultate einiger Aluminiumbestimmungen in Stählen bei Gehalten von 0,005 bis 1,25% werden angegeben. Bei Zugabe von 5,0—600 µg Al zu 0,5 g Al-freiem Stahl wurden 85—110% der zugegebenen Menge wiedergefunden. H. Garschagen

Zur coulometrischen Titration von Silicium und Phosphor in Eisen und Stahl haben W. Fuchs und O. Veiser[1] folgende Vorschrift ausgearbeitet: *Zur Bestimmung des Siliciums* werden 0,5 g Späne in 30 ml Salpetersäure (1:1) gelöst, bei hohem Kohlenstoffgehalt wird noch mit 0,5 g Kaliumchlorat gekocht, und mit Eiswasser auf 40° C abgekühlt. Nach Überspülen in einen Polystyrolbecher wird bis zu einer Normalität der Säure von 3 bis 4 n verdünnt (Gesamtvolumen etwa 40 ml) und mit 5 ml reinster 40%iger Flußsäure, 6 g Kaliumchlorid und etwas gemahlener Cellulose als Filterhilfe versetzt. Unter kräftigem Rühren fällt Kaliumfluosilicat in 40—50 sec kristallin aus; es wird filtriert, mit 20%iger Kaliumchloridlösung säurefrei gewaschen, schließlich samt Filter in 50 ml heißem Wasser aufgenommen und kurz aufgekocht. Bei 80—90° C wird mit Hydroxylionen titriert, die außerhalb der Lösung in einer früher beschriebenen Einarmzelle[2] mit konstantem Strom (etwa 200 mA) erzeugt sind und mit einer Geschwindigkeit von 0,5 ml je Sekunde zutropfen. Elektrolysiert wird dabei eine 1 m Natriumsulfatlösung. Die gleichzeitig und nur durch ein Tonrohrdiaphragma getrennt an der Kathode erzeugten Wasserstoffionen werden durch Austauscher gebunden. Mit dem etwas verbesserten[3] elektronischen Coulometer von K. W. Kramer und R. B. Fischer[4] wird die Strommenge direkt aus Impulszahlen bestimmt. Der Endpunkt wird potentiometrisch an einer Glaselektrode abgenommen. Über ein Relais kann auch eine automatische Abschaltung erfolgen. — Bei höheren Gehalten an carbidbildenden Elementen wird die Auflösung von 1 g Spänen in 20 ml konz. Salzsäure und langsame Oxydation mit 10 ml Salpetersäure empfohlen. Bei Anwesenheit von Wolfram wird die Auflösung nach F. Kordon[5] vorgenommen. In Anwesenheit von Ti, Zn, Ta, Nb und mehr als 5% Al ist das Si-Bestimmungsverfahren nicht anwendbar. — *Zur Phosphorbestimmung* von in Salpetersäure löslichen Proben, die weniger als 0,5% Si, 0,1% As, 0,2% V, 3% W, 2% Mo, 0,15% Ti und Zr, aber kein Ta oder Nb enthalten, wird 1 g Späne in 20—30 ml Salpetersäure (1:1) gelöst, etwas eingedampft, mit 10 ml Wasser aufgenommen und heiß mit 5 ml 2,5%iger Kaliumpermanganatlösung oxydiert. Durch Zugabe von 7 ml konz. Salzsäure wird Manganoxydhydrat gelöst und gleichzeitig so viel Säure zugesetzt, daß die Normalität nach Auffüllen auf 50 ml zwischen 0,9 und 1,6 liegt. Bis zu 15 mg P werden dann mit 10 ml Chimolösung (Chinolin-Natriummolybdat-Lösung) nach U. Fernlund und S. Zechner[6] gefällt. Nach dem Aufkochen wird mit Filterhilfe filtriert, mit 1 n Salzsäure gewaschen, schließlich mit Wasser säurefrei gemacht. Die Fällung wird dann in 50 ml heißem Wasser kräftig durchgerührt und durch Kochen gelöst. Anschließend kann wieder coulometriert

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **27**, 429—432 (1956). Techn. Hochschule Aachen.
[2] Fuchs W., u. W. Quadt: diese Z. **147**, 184 (1955).
[3] Quadt, W.: Diss., T. H. Aachen, 1955.
[4] Analyt. Chemistry **26**, 415 (1954); vgl. diese Z. **143**, 437 (1954).
[5] Arch. Eisenhüttenwes. **18**, 139 (1944/45).
[6] Diese Z. **146**, 111 (1955).

werden wie bei der Si-Bestimmung. Auf die abgewandelte Vorbereitung zur Analyse in Chromstählen und bei höheren Si-, C-, As-, V-, W-, Mo-, Ta- oder Nb-Gehalten wird ebenfalls eingegangen. — Es werden den gravimetrischen Bestimmungen völlig gleichwertige Ergebnisse erhalten, allerdings in der sehr viel kürzeren Zeit von 10—15 min. K. Cruse

Die photometrische Bestimmungsmethode von Silicium in Stählen mit Hilfe der Molybdänblaureaktion wird von T. R. Andrew und C. H. R. Gentry[1] in weitgehender Anlehnung an das Verfahren von C. H. R. Gentry und L. G. Sherrington[2] so modifiziert, daß sie für einen Konzentrationsbereich von 0—3% Si anwendbar ist. Niedrige Gehalte (< 0,13% Si) werden bei 810 mμ, dem Absorptionsmaximum des Molybdänblaukomplexes, photometriert, während man für die Messung größerer Siliciummengen bis 3% den Spektralbereich von etwa 600—670 mμ heranzieht, in welchem die Lichtabsorption des Farbstoffes nur etwa ein Drittel der maximalen Absorption erreicht. Da in diesem Teil des Spektrums die Absorptionskurve des Farbstoffes relativ flach verläuft, sind günstige Bedingungen für eine filterphotometrische Bestimmung gegeben. — *Arbeitsweise.* Je nach Art des Stahles wendet man wahlweise eine der folgenden 3 Lösungsvorschriften an: a) 0,25 ± 0,05 g Probe werden in 100 ml 5%iger Schwefelsäure in der Wärme gelöst und tropfenweise mit 2%iger $KMnO_4$-Lösung bis zur bleibenden Niederschlagsbildung versetzt. Mit 2%igem H_2O_2 bringt man den Niederschlag gerade in Lösung, kocht 5 min und füllt nach dem Abkühlen in einem 500 ml-Meßkolben zur Marke auf. b) Man löst 0,25 g durch gelindes Erwärmen mit 55 ml 25%iger Salpetersäure, verdünnt mit 100 ml Wasser, kocht 5 min, kühlt ab und füllt in einem 500 ml-Meßkolben auf. c) 0,25 g werden in 65 ml Mischsäure (200 ml Salzsäure [D 1,18], 65 ml Salpetersäure [D 1,42] und 500 ml Wasser) unter Erwärmen gelöst, nach Zugabe von 100 ml Wasser 5 min gekocht und nach Erkalten in einem 500 ml-Meßkolben aufgefüllt. Der Auffüllung entnimmt man mittels Pipette in trockene 100 ml-Kölbchen 2 Anteile von je 25 ml (A und B). Zur Herstellung der *Probelösung* gibt man zu A 10 ml (diese und alle anderen Zugaben mittels Pipette!) 2,5%ige Ammoniummolybdatlösung, mischt gut, fügt nach 20 min 10 ml 4%ige Oxalsäurelösung und nach dem Umschütteln sofort 5 ml 6%ige Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung, die 1 ml konz. Schwefelsäure in 100 ml enthält, hinzu. Zur Bereitung der *Kompensationslösung* versetzt man B mit 10 ml 4%iger Oxalsäurelösung, 10 ml 2,5%iger Ammoniummolybdatlösung und 5 ml 6%iger Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung. Beide Lösungen werden gegen Wasser in einem der angegebenen Spektralbereiche photometriert. Während der Farbausbildung und der anschließenden Messung soll die Temperatur 20 ± 3° C betragen. Aus der Differenz der von Probe und Kompensationslösung ermittelten Lichtabsorptionen wird mit Hilfe einer Eichkurve der Siliciumgehalt ermittelt. — Zur *Aufstellung der Eichkurve* wird ein siliciumarmer Stahl mit bekannten Mengen einer Standard-Silicatlösung[3] versetzt und wie oben weiter behandelt. Ein durch den Siliciumgehalt des Stahles und der Reagentien entstehender Blindwert wird ebenfalls bestimmt und bei der Auswertung berücksichtigt. Trotz der verschiedenen Aufarbeitungsmöglichkeiten der Probe ist nur eine Eichkurve erforderlich. — Die Verff. verwenden bei Gehalten > 0,13% Si ein Spekker-Absorptiometer mit Wolframlampe und Ilford Nr. 608- sowie Calorex H 503-Filtern und geeigneten Küvetten. Bei siliciumarmen Stählen wird die Messung mit einem Unicam Spetralphotometer SP 500 in 5 cm-Küvetten bei 810 mμ (Spalt-

[1] Analyst **81**, 339—348 (1956). Philips Electrical Ltd., Mitcham Junction, Surrey (England).

[2] J. Soc. chem. Ind. **65**, 90 (1946); vgl. auch diese Z. **145**, 59 (1955).

[3] British Standard 1121: Part 15, 1949.

breite 0,017 mm) durchgeführt. Die im Bereich von 0,01—0,04% Si angeführten Beleganalysen zeigen eine durchschnittliche Abweichung von ± 0,003%. Bei Serienanalysen lassen sich 12 Proben innerhalb $2^1/_2$ Std analysieren. Die Methode bleibt auf Stähle beschränkt, die in einem der angegebenen Lösungsmittel löslich sind. Wolframhaltige Stähle können nur dann bestimmt werden, wenn die Adsorption von Kieselsäure an Wolframsäure vernachlässigt werden kann.

T. Ikegami, K. Suematsu, O. Kammori and K. Mukaewaki[1] schlagen zur *Bestimmung von Zinn in Stahl, Roheisen, legierten Stählen und Eisenerz* folgende Arbeitsweise vor: 2,5 g Probe werden mit 40 ml Salpetersäure (1:1) aufgeschlossen und nach Zugabe von 10 ml 5%iger $MnSO_4$-Lösung auf etwa 350 ml mit Wasser verdünnt. Die Lösung wird mit 3 ml 3%iger $KMnO_4$-Lösung aufgekocht und in der Siedehitze tropfenweise mit weiteren 2 ml $KMnO_4$-Lösung versetzt. Der abfiltrierte Braunsteinniederschlag wird nach dem Auswaschen mit heißem Wasser in 20 ml Salzsäure (1:1) unter Zugabe von wenig 3%igem Wasserstoffperoxyd gelöst und mit Wasser auf etwa 100 ml verdünnt. Anschließend wird mit 50 ml Salzsäure (D 1,18) und 50 ml Schwefelsäure (1:1) bis zur Zerstörung des Peroxyds aufgekocht, abgekühlt und nach Zugabe von 1 ml gesättigter $HgCl_2$-Lösung und 5 g NaH_2PO_2 5 min in CO_2-Atmosphäre gekocht. Bei 10° C wird das Zinn mit n/60 Jodlösung titriert. Ein Blindwert muß berücksichtigt werden. — Cu, Cr sowie weniger als 12,5 mg Ti, Mo und W beeinflussen die Bestimmung nicht. Durch V verursachte Störungen werden durch wiederholtes Fällen des MnO_2-Niederschlages beseitigt. Anwesendes Arsen wird zum Metall reduziert das abfiltriert werden muß. In Säure unlösliche Eisenerze werden durch Na_2O_2-Schmelze aufgeschlossen. Die Genauigkeit der Zinnbestimmung beträgt bei Stahl, Roheisen und Stahllegierungen 0,001%, bei Eisenerz 0,01%. Der Zeitbedarf für eine Bestimmung schwankt je nach Beschaffenheit des Materials zwischen 28 und 62 min. H. Garschagen

N. Leontovitch[2] gründet die *colorimetrische Bestimmung von Spuren Antimon in Stählen* auf die Messung der Farbintensität des Jodoantimonat(V)-komplexes, $(SbJ_6)^-$. Zwischen 0,8 und 50 µg Sb/ml gilt das Beersche Gesetz; mit bekannten Mengen Antimon wird eine Eichkurve aufgestellt. Mn, Cr, W und V und ebenso As und Sn stören nicht, wenn sie in den in Stählen üblichen Mengen vorliegen, während Se und Te die Bestimmung unmöglich machen. Für Mo muß eine Korrektur angebracht werden, wenn sein Gehalt > 0,5% (10 mg) ist. Dazu wird die Eichkurve unter Zusatz entsprechender Mengen Molybdän aufgenommen. — *Ausführung.* 2—5 g der Probe werden mit 25—30 ml Salpetersäure (1 : 1) und 20—30 ml Schwefelsäure (D 1,83) gelöst. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit Ammoniak neutralisiert, bis Eisenoxydhydrat auszufallen beginnt, dann mit 10 ml 50%iger Weinsäurelösung und 1 ml Cadmiumacetatlösung (1 mg/ml) versetzt und unter Einleiten von SO_2 erwärmt, um das Fe^{III} zu reduzieren. Anschließend wird $^1/_{20}$ des Volumens an Salzsäure (D 1,19) zugegeben, das SO_2 in der Wärme mit Kohlendioxyd herausgespült und erst in der Kälte, später unter Erwärmen H_2S eingeleitet. Am nächsten Tag wird filtriert, mit 1%iger H_2S-gesättigter Schwefelsäure gewaschen, das Filter mit 10%iger Natriumsulfidlösung behandelt, auf 100° C erwärmt und 2 Std bei 60—70° C gehalten. Nach der Filtration wird der Rückstand mit 1%iger Natriumsulfidlösung gewaschen und zum Filtrat langsam Wasserstoffperoxyd bis zur Entfärbung der Lösung und noch $^1/_5$ des Gesamtvolumens zugegeben (um die Polysulfide zu zerstören). Die Lösung wird auf 10 ml eingekocht, mit 50%iger Natronlauge gegen

[1] Jap. Analyst **5**, 379—386 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Yawata Iron and Steel Works (Japan).

[2] Chim. analytique **38**, 284—288 (1956). Inst. de Recherches de la sidérurgie.

Phenolphthalein neutralisiert, mit 2 ml 50%iger Weinsäurelösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit 20 ml 20%iger Schwefelsäure in einen 50 ml-Meßkolben gespült, mit 10 ml Reagenslösung (35 g KJ und 2,5 g Ascorbinsäure in 100 ml) versetzt, auf 50 ml verdünnt und über Glaswolle in eine 5 cm-Küvette filtriert, wobei die ersten Anteile verworfen werden. Die Farbintensität wird bei 425 mμ gemessen. Mit den Reagentien und dem gleichen Gewicht von Sb-freiem Eisen wird unter Zusatz von 50—100 μg Antimon ein Blindwert ermittelt. G. Denk

Eine photometrische Schnellbestimmung von Vanadium in Stählen und Eisenlegierungen ist nach T. Fukasawa und S. Hirano[1] mittels Natriumdiphenylaminsulfonat innerhalb 25 min durchführbar. — *Arbeitsweise.* 0,2 g Probe werden in üblicher Weise mit einem Gemisch von Schwefel-, Phosphor-, Salpeter- und Flußsäure in Lösung gebracht und bis zum Rauchen eingeengt. Der Säurezusatz ist so zu bemessen, daß in 100 ml Probelösung 40 ml Schwefelsäure (1 : 1) und 15 ml Phosphorsäure enthalten sind. Nach vollständiger Oxydation des Vanadiums versetzt man mit 2 ml 0,05%iger Natriumdiphenylaminsulfonatlösung und mißt die Lichtabsorption bei 562 mμ. Da bei Chrommengen von mehr als 3 mg falsche Vanadiumwerte resultieren, wird bei solchen Stählen die Auflösung in Salzsäure-Perchlorsäure vorgenommen und das Chrom als Chromylchlorid verflüchtigt. Hoch manganhaltige Proben werden mit Salz- oder Salpetersäure zersetzt und anschließend ammoniakalisch gestellt, wodurch Vanadium gemeinsam mit Eisenhydroxyd vom Mangan abgetrennt wird. Der abfiltrierte Niederschlag wird in Schwefelsäure gelöst und wie üblich weiter behandelt. Mangangehalte über 2 mg in 100 ml bedingen (ebenso wie Quecksilber) zu niedrige Vanadiumwerte. Die anderen in üblichen Stählen und Ferrolegierungen enthaltenen Begleitelemente stören nicht.
H. Garschagen

Je. F. Pen'kova, A. V. Gladkova und T. V. Novikova[2] empfehlen zur *photocolorimetrischen Bestimmung von Vanadium und Titan in Stahl* folgende Arbeitsweisen: *Bestimmung des Vanadiums.* 0,5 g Stahl werden in 40 ml Königswasser oder 50 ml Schwefelsäure (1:4) gelöst (im Beisein von Wolfram werden noch 3 ml Phosphorsäure (1,70) zugegeben). Man versetzt dann (bei Königswasser) mit 10 ml Schwefelsäure (1,84), dampft bis zum Auftreten von SO_3-Nebeln ein, löst den Salzrückstand in Wasser, filtriert die Kieselsäure ab, füllt auf 250 ml auf und entnimmt 2 Proben zu 50 ml, denen man 3 ml Phosphorsäure (falls nicht schon beim Lösen zugefügt) und 0,01 n $KMnO_4$-Lösung bis zur blaßrosa Färbung zugibt. Nach 1—2 min fügt man 3—4 Tropfen 2,5%ige Oxalsäurelösung, nach weiteren 3 min 2 ml 3%iges Wasserstoffperoxyd zu, füllt auf je 100 ml auf und photometriert nach dem Umrühren mit Grünfilter. Im Beisein von Ti (> 0,2%) werden 2 ml 3,5%ige NaF-Lösung zwecks Zerstörung des Ti-Komplexes zugefügt. Eine Vergleichslösung wird in gleicher Weise angefertigt. — *Bestimmung des Titans.* 0,2—0,5 g Stahl werden wie oben gelöst, mit Schwefelsäure abgeraucht und auf 200 oder 250 ml aufgefüllt. Hiervon versetzt man 25 ml mit 2 ml 5%iger NH_4SCN-Lösung und 10 ml 10%iger Na_2SO_3-Lösung, erhitzt auf 40—50° C, kühlt nach 5—15 min ab, setzt 20 ml 5%ige Oxalsäurelösung und 4 ml 3%ige Chromotropsäurelösung hinzu (mit einem Kriställchen Na_2SO_3 konserviert) und photocolorimetriert mit Grünfilter. Sollte bei der Reduktion des Eisens eine Trübung entstehen, so setzt man die Oxalsäure zur warmen Lösung hinzu. A. v. Wilpert

[1] Jap. Analyst **5**, 336—340 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Nagoya Univ. (Japan).

[2] Zavodskaja Laborat. **22**, 918 (1956) [Russisch]. Fabrik „Elektrostahl".

J. Silvestre und F. Hurth[1] verwenden für *Serien-Bestimmungen von Chrom und Vanadium in Stählen die potentiometrische Titration*, wobei nach Oxydation mittels heißer Perchlorsäure die Summe (Cr^{VI} + V^{V}) mit Mohrscher Salzlösung ermittelt, dann Vanadium selektiv mit Permanganat in der Kälte reoxydiert, überschüssiges Permanganat mit Natriumazid zerstört und Vanadium(V) allein mit Mohrscher Salzlösung titriert wird. Der Chromgehalt berechnet sich aus der Differenz. Für Chromgehalte zwischen 2 und 6% und Vanadiumgehalte zwischen 0,75 und 2% beträgt die Genauigkeit ± 2%. Verff. untersuchten außerdem den Einfluß von Wolfram auf die Vanadiumbestimmung und fanden, daß man durch Zugabe von Phosphorsäure 10 mg V in Anwesenheit von 150 –250 mg W auf — 1% genau ermitteln kann. Zusatz von Phosphorsäure bewirkt allerdings, daß Mangan zum Teil als Mn^{III} stabilisiert mittitriert und als Chrom berechnet wird. Der dadurch entstehende Fehler ist für Stähle mit 3 –5% Cr und weniger als 0,2% Mn vernachlässigbar; man kann ihn vermeiden, wenn man Mn^{III} mittels Natriumazid reduziert. — *Apparatur.* Potentiometer (Bereich 0—1 V) verbunden mit einer Pt- und einer Kalomelelektrode. Rühreinrichtung. — *Arbeitsweise in Abwesenheit von Wolfram. Summe (Chrom + Vanadium).* Man löst die Probe (2 g für V-Gehalte ≤ 0,5%; 1 g für V-Gehalte > 0,5%; für Schnellanalysen werden die Einwaagen auf 1/10 herabgesetzt und auch die Reagentienmengen dementsprechend vermindert) mit 30 ml halbkonzentrierter Salzsäure, oxydiert mit 5 ml Salpetersäure, gibt 20 ml 65%ige Perchlorsäure hinzu, erhitzt bis zur Bildung weißer Nebel, hält 10 min bei lebhafter Flamme, um eine komplette Oxydation zu bewirken, kühlt die rotorange gefärbte Lösung schnell ab, versetzt mit 100 ml Wasser und 10 ml 85%iger Phosphorsäure (um Fe^{III} komplex zu binden) und titriert mit 0,1 n Mohrscher Salzlösung in 0,5 n Schwefelsäure. — *Vanadium.* Man oxydiert die austitrierte Lösung unter Umrühren mit etwa 0,1 n Kaliumpermanganatlösung bis zur schwachen Violettfärbung (zuviel Permanganat ist wegen etwaiger Chromoxydation zu vermeiden), versetzt mit 20 ml 1%iger Natriumazidlösung und titriert nach 10 min mit 0,1 n Mohrscher Salzlösung. — Nun fügt man 10 ml 0,1 n Kaliumdichromatlösung hinzu und ermittelt den Titer der Maßlösung. — *Arbeitsweise in Anwesenheit von Wolfram.* Man versetzt vor dem Lösen der Probe mit 10 ml 85%iger Phosphorsäure und verfährt dann wie oben angegeben. Nach dem Verdünnen mit 100 ml Wasser werden zur Reduktion von Mn^{III} 5 ml 1%ige Natriumazidlösung hinzugefügt und die Summe (Cr + V) wird nach 5 min titriert. Danach entfernt man die Elektroden, kocht 15 min (um überschüss. Azid zu zerstören), kühlt ab, nimmt mit Wasser auf und bestimmt Vanadium wie bereits beschrieben. Nelly Konopik

G. H. Bush, D. G. Higgs und F. W. Box[2] beschreiben die *Analyse von Phosphatierungsmitteln, die zum Oberflächenschutz von Stählen dienen.* Es werden sowohl die festen Reagentien als auch die neu angesetzten oder schon gebrauchten Bäder berücksichtigt. — Zunächst ermittelt man aus 2 g fester Substanz den in verd. Salzsäure (3 + 7) unlöslichen *Glührückstand*, in dem gleichzeitig *Kieselsäure* bestimmt werden kann. In einer ebenso großen Einwaage titriert man *Eisen(II)* unmittelbar aus schwefelsaurer Lösung mit 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung (Indicator: Bariumdiphenylsulfonat). Zur Bestimmung des *Gesamteisens* reduziert man die salzsaure Lösung auf einem Silberreduktor. — Das gelegentlich in der Probe vor kommende *Nitroguanidin* wird bestimmt, indem man 1 g Ausgangssubstanz, in 50 ml Wasser gelöst, 2 min kocht, sofort in einen Litermeßkolben filtriert, der 200 ml kaltes Wasser enthält, zehnmal heiß auswäscht und auffüllt. Zur Messung

[1] Chim. analytique **38**, 253—257 (1956). Inst. de Recherches de la sidérurgie.

[2] Analyst **80**, 885—896 (1955). Armament Res., Develop. Establ., Sevenoaks, Kent (England).

verdünnt man 50 ml dieser Lösung nochmals auf 1 Liter, photometriert bei 262 mμ und wertet an Hand einer mit 0,2 bis 1,0 mg Nitroguanidin/100 ml aufgestellten Eichkurve aus. — Die *Calciumbestimmung* erfolgt wie üblich als Oxalat nach Abtrennung von Phosphorsäure, Mn und Fe. — *Chlorid* fällt man zunächst durch Silbernitrat aus einem aliquoten Anteil. Dann gibt man die ammoniakalische Lösung des Niederschlages in eine eingestellte KCN-Lösung, setzt 4%ige KJ-Lösung hinzu und titriert mit einer Standard-$AgNO_3$-Lösung bis zur bleibenden Opalescenz. Die Abnahme des $AgNO_3$-Verbrauchs gegenüber der ursprünglichen KCN-Lösung zeigt den Chloridgehalt an. — Zur *Kupferbestimmung* treibt man die Salpetersäure durch Salzsäure aus, setzt Quecksilber(II)-chloridlösung zu und leitet Schwefelwasserstoff ein, wobei HgS als Sammler dient. Den Glührückstand (CuO) schließt man mit $K_2S_2O_7$ auf, macht die Lösung der Schmelze ammoniakalisch, entfernt Eisenreste und colorimetriert in Nessler-Röhren das Kupfer mit 1%iger Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung. — Den *Mangangehalt* titriert man in bekannter Weise mit 0,1 n Mohrschem Salz, nachdem man mit Na-Wismutat oxydiert und durch einen Glasfiltertiegel abgesaugt hat. (Zuvor sind organische Bestandteile durch Salpetersäure und Wismutat zerstört, auftretende Trübungen mit schwefliger Säure beseitigt und nitrose Gase verkocht worden.) — Die *Nickelfällung* mit alkoholischer Dimethylglyoximlösung in Gegenwart von Citrat läßt sich erst durchführen, wenn die Phosphorsäure durch Natronlauge abgetrennt ist. Liegt hierbei Nickel *nur in Spuren vor*, so löst man den nickelhaltigen Komplex in Salzsäure, zerstört die organische Substanz und colorimetriert Nickel nach der Jod-Dimethylglyoximmethode unter Abzug eines Blindwertes für die Reagentien.

Für die *Salpetersäurebestimmung* eignet sich die von I. M. Kolthoff, E. B. Sandell und B. Moskovitz[1] angegebene Methode, welche auf der Reduktion mit Eisen(II)-salzlösung in Gegenwart von Molybdat als Katalysator und Rücktitration des Fe^{II}-Überschusses beruht. — Nach Zusatz von Ammoniumcitrat läßt sich die *Phosphorsäurebestimmung* als Magnesiumpyrophosphat in Anwesenheit von Mangan und Zink durchführen. — Die *Schwefelsäure* kann man als Bariumsulfat bestimmen, wenn man vorher die Phosphorsäure durch Zugabe von Eisen(III)-chlorid und Ammoniak abgeschieden hat, wobei überschüssiges Eisen mit ausfällt. — Nachdem die Salpetersäure durch Abrauchen mit Schwefelsäure ausgetrieben ist, läßt sich der *Zinkgehalt* mit einer gegen Zink gestellten Kaliumcyanoferrat(II)-lösung unmittelbar titrieren (Zusätze von Ammoniumsulfat, von wenig Kaliumcyanoferrat(III) und von Diphenylbenzidin als Indicator). Anwesendes Nickel nötigt dazu, Zink zuvor als Zinkammoniumphosphat abzutrennen (Methylrot als Indicator). — Anhangsweise werden *absorptiometrische Bestimmungen für Kupfer, für Mangan und für Nickelspuren* angeführt. Man mißt den CCl_4-Extrakt des Kupferdiäthyldithiocarbaminatkomplexes bei 436 mμ, die mit Kaliumperjodat in verd. NHO_3 und H_3PO_4 erzeugte Permanganatfarbe bei 526 mμ und die oben beschriebene Nickelfärbung bei 442,5 mμ. — Nach den mitgeteilten Modellversuchen arbeiten sämtliche Verfahren zuverlässig. J. Suin de Boutemard

Über die Bestimmung des Sauerstoffs in den Oxyden von Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Arsen, Blei, Cadmium, Antimon und Kupfer berichten A. K. Babko, K. E. Klejner und L. V. Markova[2]. Die Metalloxyde werden in einem Schiffchen (im Quarzrohr) im Stickstoffstrom erhitzt, welchem Dämpfe von siedendem Schwefel beigemischt sind. Die Oxyde verwandeln sich dabei in Sulfide, während gasförmiges SO_2 in Absorptionsgefäßen mit 2 ml 0,01 n Jodlösung unter Zusatz von

[1] J. Amer. chem. Soc. **55**, 1454 (1933); vgl. diese Z. **100**, 207 (1935), wo natürlich *Para*molybdat für *Per*molybdat zu lesen ist.

[2] Zavodskaja Laborat. **22**, 640—645 (1956) [Russisch]. Ukrain. Akad. Wiss.

je 10 ml 10%iger KJ- und 5%iger $NaHCO_3$-Lösung aufgefangen wird. Aus der Rücktitration mit 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung wird die Sauerstoffmenge errechnet. Blindversuche ergeben einen notwendigen Abzug von 0,1—0,3 ml 0,01 n J-Lösung nach 15—60 min Hindurchleiten von N_2 + S-Dämpfen. Der Stickstoff muß sorgfältig durch Kupferspäne in mit NH_4Cl gesättigter konz. Ammoniaklösung, ferner durch H_2SO_4, festes KOH und P_2O_5 vorgereinigt werden; der Schwefel wird durch Chlorieren, Hydrolyse mit Wasser, durch siedende Schwefelsäure und Destillation gereinigt. — Die Reaktion mit S verläuft praktisch vollständig bei folgenden Temperaturen: Fe_2O_3 bei 700° (rascher bei 1000°) C, Mn_2O_3 500° (900°) C, Co_3O_4, NiO, As_2O_3, PbO und CdO 600° (700—800°) C, Sb_2O_4 500° (600°) C, CuO 400° (500°) C. Als Beispiele werden Sauerstoffbestimmungen in metallischem Pb und Cu angeführt. Bei einer Einwaage von 1—4 g ergeben Blindversuche einen Wert von $2—0{,}5 \cdot 10^{-3}$% Sauerstoff, welchem Wert die Empfindlichkeitsgrenze der Bestimmung entspricht. A. v. Wilpert

Bei Untersuchungen der gebräuchlichen Methoden zur Lithiumbestimmung in Erzen kommt P. W. Sykes[1] zu dem Ergebnis, daß der Flußsäureaufschluß nach Berzelius mit anschließender flammenphotometrischer Bestimmung die genauesten Werte liefert und am schnellsten zum Ziel führt. Bei dem häufig angewendeten Aufschluß nach Lawrence-Smith, verbunden mit den Äther-Äthanolextraktionsmethoden nach Rammelsberg und Palkin treten im Laufe des Prozesses Lithiumverluste auf: Der mit Wasser extrahierte Aufschlußrückstand enthält noch 0,03 bis 0,085% Li_2O. Bei dem anschließenden erforderlichen Reinigungsvorgang werden noch 2 mal Niederschläge abgeschieden, die ebenfalls zu Verlusten führen (0,005 bis 0,015% Li_2O). Ferner kann ein unsachgemäßes Abrauchen der Ammoniumsalze Fehler bedingen. Bei der flammenphotometrischen Bestimmung im Anschluß an den Aufschluß nach Lawrence-Smith findet man ebenfalls zu niedrige Lithiumwerte. Der Verf. schlägt deshalb folgende *Arbeitsweise* vor: 0,15—0,30 g des in einer Achatschale fein zerkleinerten Erzes mit ungefähr 4—9% Li_2O werden in einer Platinschale auf dem Wasserbad mit 10 ml 40%iger Flußsäure und 5 ml konz. Salpetersäure zur Trockne abgeraucht. Nach Zugabe von 5 ml dest. Wasser und Trockendampfen wiederholt man die Behandlung mit Flußsäure und Salpetersäure sowie das Abdampfen und raucht anschließend mit 10 ml 50%iger Schwefelsäure und 5 ml Wasser zuerst auf dem Wasserbad, dann vorsichtig auf der Heizplatte bis zur Trockne ab. Der feste Rückstand wird durch Erwärmen mit 10 ml Wasser und 25 ml 50%iger Schwefelsäure aufgeweicht, in ein Becherglas übergespült und bei einem Volumen von etwa 400 ml bis zur vollständigen Lösung erhitzt. Bei der Analyse von Lepidolith bleibt hierbei manchmal ein geringer unlöslicher Rückstand zurück. Nach dem Abkühlen filtriert man in einen 1 l-Meßkolben, füllt mit dest. Wasser zur Marke auf und verwendet diese Lösung zur flammenphotometrischen Bestimmung. Die *Aufstellung der Eichkurve* erfolgt mit Hilfe einer Standard-Lithiumlösung. Störender Einfluß von Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kalium und Rubidium wird durch Zusatz dieser Stoffe zur Eichlösung kompensiert. Die hierfür benötigten Mengen bei der Analyse von Amblygonit und Lepidolith werden angegeben. H. Garschagen

Zur komplexometrischen Bestimmung von Eisen, Aluminium, Titan (Calcium und Magnesium) in Silicaten schlagen V. Patrovský und M. Huka[2] ein Verfahren vor, bei welchem die Summe Fe + Al + Ti durch Zugabe eines Überschusses an Äthylendiamintetraacetatlösung (ÄDTA-Lösung) und Rücktitration

[1] Analyst. **81**, 283—291 (1956). Kemball, Bishop & Co., Ltd., Bromley-by-Bow, London, E 3.

[2] Chem. Listy **50**, 1108—1112 (1956) [Tschechisch]. Geolog. Zentralinst. Prag.

des unverbrauchten Restes mit $CuSO_4$-Lösung unter Verwendung von Brenzcatechinviolett als Indicator erfaßt wird. Fe allein kann auch komplexometrisch, bei kleinen Mengen besser oxydimetrisch oder colorimetrisch in bekannter Art bestimmt werden. Ti bestimmt man ebenfalls colorimetrisch und erhält schließlich den Al-Gehalt aus der Differenz. Die Summenbestimmung wird durch viele Metalle (Mn, Co, Ni, Zn, Be, Cr) gestört. Diese Metalle müssen vor der Fe-Al-Ti-Titration entfernt werden. V^V, Ca, Mg, kleine Mengen V^{IV}, Borat und Phosphat stören nicht. — *Ausführung.* Man bringt 0,5 bis 1 g des Silicates in üblicher Weise in Lösung, entfernt die Kieselsäure und oxydiert, wenn notwendig, das Eisen mit 1 ml Salpetersäure. Die Lösung, die nicht viel freie Säure enthalten soll, neutralisiert man mit Ammoniak bis zur bleibenden Trübung, die man mit 1 Tr. Salzsäure wieder löst. Dann versetzt man mit 10 ml 30%iger Urotropinlösung und erwärmt kurz auf 80—90° C. Die gefällten Hydroxyde von Fe, Al und Ti werden mit 0,5%iger Urotropinlösung gut ausgewaschen und dann in möglichst wenig warmer Salzsäure (1:1) oder Schwefelsäure (1:3) gelöst. Von der auf 100 ml aufgefüllten Lösung dient ein kleiner Teil zur colorimetrischen Ti-Bestimmung mit H_2O_2. Die Hauptmenge der Lösung (50 ml) bringt man auf p_H 2—3 und titriert bei 40—50° C das Eisen mit 0,1 m ÄDTA-Lösung unter Verwendung von Sulfosalicylsäure als Indicator bis zur Gelbfärbung. Der Indicator Tiron ist nicht brauchbar. Wenn nur wenig Eisen vorhanden ist, arbeitet man in kleinerem Flüssigkeitsvolumen und setzt gegen Ende der Titration noch etwas Indicator zu. Nach dem Austitrieren des Eisens gibt man einen mäßigen Überschuß an 0,1 m ÄDTA-Lösung zu, bringt mit wenig Natriumacetat (etwa 1 g) auf p_H 4,5, läßt 5—10 min stehen und versetzt mit einigen Tropfen 0,1%iger wäßriger Brenzcatechinviolettlösung (die Lösung muß gelb gefärbt sein, wenn nicht, ist weiterer ÄDTA-Zusatz notwendig). Nach Zufügen von 1—2 g Urotropin und Ammoniak bis zur schmutzig gelben Farbe titriert man mit 0,1 m $CuSO_4$-Lösung bis zur rein blauen Färbung. Das Filtrat von der Fe-Al-Ti-Fällung mit Urotropin kann zur colorimetrischen Bestimmung von Mn mit Formaldoxim[1] dienen. Man kann auch das Mangan mit 5%iger Dithiocarbaminatlösung fällen, den Niederschlag mit Chloroform ausschütteln und das Mangan nach Abdampfen des Lösungsmittels und Aufnehmen des Rückstandes mit Salzsäure komplexometrisch bestimmen. Cu wird vorher durch KCN-Zusatz maskiert. Im Filtrat vom Mn-Niederschlag können Ca und Mg mit Eriochromschwarz T bzw. Murexid als Indicatoren in üblicher Weise komplexometrisch bestimmt werden.

A. Kurtenacker

Einfluß der Zusammensetzung der Gesteine auf die Ergebnisse der Molybdänbestimmung in Granitoiden. E. Je. Vainstein und L. I. Pavlenko[2] beobachteten, daß die *Eichkurven für Molybdän* in Dioriten und Granitoiden gegeneinander parallel verschoben sind. In den Spektren der Diorite beginnt die intensive Verdampfung des Molybdäns etwa 1 min früher als in den Granitoiden. Das ändert sich auch nicht, wenn den Dioriten soviel SiO_2 und Alkali zugemischt wird, daß diese Mengen dann jenen in Graniten entsprechen. Eine systematische Untersuchung dieser Erscheinung ergibt, daß die parallele Verschiebung der Kurven dem Gehalt der Gesteine an Ca und Mg annähernd proportional ist. Aus diesen Ergebnissen wurde nun ein praktisches Rechenverfahren ausgearbeitet, das den Gehalt an Molybdän aus der Gesamtzusammensetzung der Gesteine zu korrigieren ermöglicht. — Die Eichkurven für Mo wurden unter Verwendung des radioaktiven ^{99}Mo gewonnen,

[1] Gottlieb, A., und F. Hecht: Mikrochem. **35**, 337 (1950); vgl. diese Z. **134**, 46 (1951/52).

[2] Ž. anal. Chim. **11**, 410—418 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Vernadsky-Inst. Akad. Wiss. UdSSR, Moskau.

wobei die β-Strahlung gemessen wurde (das ^{99}Mo verwandelt sich hierbei in ^{99}Tc). Als Vergleichslinien wurden die Linien Ca 2997,31—Mg 2776,69 und Si 2438,78 Å verwendet. Der Mo-Gehalt der Proben (und künstlichen Gemische, deren Eichkurven wiederum Abweichungen von jenen der Proben aufwiesen) war gering (10^{-2} bis 10^{-4}%). Die Verzögerung beim Verdampfen des Mo wird durch Zersetzung der Mo-Verbindung gedeutet, wobei das metallische Mo langsam verdampft.

A. v. Wilpert

Kleine Zinnmengen (0,005—0,1%) in Erzen beliebiger Zusammensetzung bestimmen I. A. Bljum und N. G. Syrjanova[1], polarographisch, nachdem sie das Zinn als $SnBr_4$ von den anderen Elementen abdestilliert haben. As, Se und Te, die mit in das Destillat übergehen, werden durch Eisenpulver quantitativ reduziert, Bi stört nicht, Ge muß entfernt werden. Größere Kieselsäuremengen sind nach der Natriumperoxydschmelze zu entfernen. — *Analysengang.* Man schmelzt 1—2 g Erz in einem Eisentiegel mit 5—10 g Natriumperoxyd (sulfidische Erze sind vorher bei 500—550° C abzurösten). Die Schmelze zieht man mit 200—250 ml Wasser aus, säuert mit Salzsäure an, fällt die Hydroxyde mit Ammoniak und filtriert nach 20—30 min langem Stehen auf dem Wasserbad. Hierauf löst man den Niederschlag der Oxydhydrate mit 40—50 ml einer Mischung von 800 ml Schwefelsäure (1:1) und 200 ml konz. Salzsäure vom Filter, fügt 10 ml Bromwasserstoffsäure hinzu und destilliert im Kohlensäurestrom. Wenn die Temperatur 180° C erreicht hat, gibt man aus einem Tropftrichter alle 2—3 sec 1 Tropfen Bromwasserstoffsäure zu, insgesamt 15—20 ml. Am Ende der Destillation soll die Temperatur auf 215—220° C gestiegen sein. Man spült den Kühler aus, gibt zu dem gewöhnlich 150—200 ml betragenden Destillat 50 mg Fe^{3+} in Form des Chlorids oder Sulfats und fällt bei 70—80° C mit Ammoniak. Man filtriert, wäscht mit 2%iger Ammoniumchloridlösung und löst den Niederschlag mit warmer Salzsäure (1:1) in einen 20 ml Maßkolben, kühlt ab und füllt mit derselben Säure zur Marke auf. Man entnimmt 5 ml Lösung und bringt in die im Kolben zurückbleibende Lösung 0,2 g Ferrum hydr. reductum. Nach 15 min filtriert man genau 10 ml ab, fügt 4 Tropfen einer 0,5%igen Gelatinelösung hinzu, bringt die Lösung in ein Elektrolysegefäß, leitet 2—3 min einen Wasserstoffstrom hindurch und polarographiert. — Wenn das Erz Ge in gleicher Größenordnung wie Zinn enthält, löst man den Niederschlag der Oxydhydrate nicht in Schwefelsäure-Salzsäure (s. oben), sondern in 50—60 ml Salzsäure (3:1), fügt 1—2 ml Phosphorsäure zu und läßt die Lösung 30—40 min lang sieden, wobei sich das Volumen auf 15—20 ml verringert. Man überführt die Lösung mit 40—50 ml Schwefelsäure (1:1) in den Destillationskolben und verfährt weiter wie angegeben.

W. Böhm

Zur Bestimmung von Arsen in Erzen und in Pyrit reduziert D. Šivanovič[2] das Arsen nach Y. Kakita[3] mit $SnCl_2$ und wägt das erhaltene Metall nach dem Trocknen. — *Arbeitsgang.* Bei kleinem Arsengehalt löst man 10 g Probe in einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure und verdampft die Lösung bis zum Auftreten von SO_3-Nebeln. Zum Rückstand wird Wasser gegeben, erhitzt und der ungelöste Anteil über eine Glasfritte abfiltriert. Im Filtrat wird As mit $SnCl_2$ abgeschieden[3], abfiltriert und bei 100—105° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Analysenergebnisse weichen von den Ergebnissen nach der Destillationsmethode höchstens um $\pm$ 0,04% As ab.

W. Böhm

---

[1] Zavodskaja Laborat. **22**, 46—47 (1956) [Russisch].

[2] Zavodskaja Laborat. **22**, 48 (1956) [Russisch].

[3] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **2**, 477 (1950); vgl. diese Z. **135**, 138 (1952).

Bei der Extraktion von Uran mit Äther, die üblicherweise aus stark salpetersaurer Lösung erfolgt, kann nach K. Kääriк[1] ein großer Teil der Salpetersäure durch Überchlorsäure ersetzt werden. Die Methode wurde für die Extraktion von *schwedischem Alaunschiefer* und dem *Kolm* (einer schwedischen Kohle mit phosphat-, vanadin- usw. -haltiger Asche) angewandt, die neben 10 –70% organischer Substanz 0,005—0,4% Uran enthalten können. — *Ausführung.* 5 g Alaunschiefer kocht man mit 15—20 ml Salpetersäure und 25—30 ml 70%iger Überchlorsäure am Rückflußkühler, wobei die organische Substanz oxydiert wird und das gesamte Uran in Lösung geht. Die Lösung dampft man nach der Filtration zur Trocke ein, nimmt mit Salpetersäure auf, fügt Ammonium- oder Natriumnitrat hinzu und extrahiert das Uran mit Äther. — Bei Kolm verwendet man nur 0,5 g Substanz und fügt einige Zehntelgramme $NaNO_3$ hinzu. — Nach einem zweiten Verfahren löst man die bei möglichst niedriger Temperatur veraschte Probe in einer Mischung aus Überchlorsäure, Salpetersäure und Flußsäure im Platintiegel, dampft zur Trockne ein und extrahiert wie oben. — Für die anschließende polarographische Bestimmung dampft man die Ätherextrakte wieder ein und kann dann mit 2—10 ml eines der folgenden Trägerelektrolyten aufnehmen, wobei der letzte vor allem dann empfohlen wird, wenn die Probe Phosphat enthält: 1. 0,05 m $HClO_4$, 0,1 m $NaClO_4$, 0,01% Coffein; 2. 0,1 m Oxalsäure, 0,1 m $HClO_4$, 0,1 m $NaClO_4$, 0,01% Coffein; 3. 0,1 m Oxalsäure, 0,1 m H_2SO_4, 0,05 m Na_2SO_4, 0,01% Coffein. G. Denk

Über die spektralanalytische Bestimmung von Aluminium und Silicium im Eisenerz (mit etwa 67% Fe, 0,5% Al, 2,6% Si und 0,04% Mn + Ca + Mg) berichtet V. S. Komissarenko[2]. Das zu untersuchende Erz wird gepulvert, mit Kohle im Verhältnis 1 : 1 vermischt und im Sventitzki-Wechselstrombogen zwischen C-Elektroden verdampft. Die Analyse wird nach dem Verfahren der 3 Standards durchgeführt, zu Vergleichen werden Erzgemische mit bekanntem Gehalt verwendet. Mit einem Zeiss-Mikrophotometer werden die Schwärzungen gemessen; als Vergleichslinien dienen die Paare Al 3082,6/Fe 3055,26 und Si 2506,9/Fe 2507,9 Å. Als Mittelwert aus 60 Einzelbestimmungen ergeben sich die mittleren quadratischen Fehler zu ± 7,8% beim Al und ± 10,4% beim Si, was den Anforderungen der Fabrikation genügt. A. v. Wilpert

Die Trennung der Aluminiumphosphatmineralien von Kaolinit gelang I. May und R. Smith[3] durch 20 min langes Kochen von 1 g-Proben mit 20 ml heißer Salzsäure (1 : 1). Die Lösung wird verdünnt, filtriert und der Niederschlag mit Salzsäure (1 : 9) gewaschen. Bei den durchgeführten Versuchen waren die zu 10% vorhandenen Aluminiumphosphatmineralien Wavelit, Crandelit und Millisit bis auf 0,2—0,6 mg P_2O_5 gelöst, während von dem Kaolinit höchstens 1% in Lösung gegangen war. Hildegard Pluskal

Ein Verfahren zur komplexometrischen Bestimmung von Magnesium und Calcium in Dolomit und Kalkstein beschreiben A. K. Gosh und K. L. Roy[4]. Zunächst werden beide Metalle in bekannter Weise mit Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) gegen Solochromschwarz T als Indicator titriert. Anschließend wird in 50 ml der ursprünglichen schwach sauren Lösung bei etwa 80°C das Calcium mit 5 -10 ml einer 10%igen Ammoniummolybdatlösung ausgefällt, einige Minuten gerührt und nach Zugabe von 2 ml einer Ammoniak-Ammoniumchloridpufferlösung (p_H 10) filtriert. Der Niederschlag wird mehrmals mit je 10 ml eines Alkohol-

[1] Suomen Kemistilehti Ser. B., **29**, 1—2 (1956). Roy. Inst. Technol., Stockholm.

[2] Zavodskaja Laborat. **22**, 453—454 (1956) [Russisch]. Fabrik für Alkali-Akkumulatoren, Saratow.

[3] J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 766—768 (1956). Geolog. Survey, Washington.

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 504 (1956). Univ. Calcutta (Indien).

Wassergemisches (1 : 3) gewaschen, das Filtrat mit 2 ml der Pufferlösung und 4—6 Tr. einer 0,5%igen Lösung von Solochromschwarz T versetzt und darauf das Magnesium mit ÄDTA-Lösung titriert. G. Denk

Zur Schnellbestimmung des CaO-Gehaltes von gebranntem Kalk ermittelt man nach P. Remy-Genneté, P. Mauret und B. Audouze[1] die Menge Wasser, die beim Löschen des Kalks unter Bildung des Hydroxydes aufgenommen wird: $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$. Hat man P_1 g Probe eingewogen und beträgt das Gewicht nach Überführen in das Hydroxyd P_2 g, so findet man $\%CaO = 56\,(P_2 - P_1) \cdot 100/18P_1$. Etwa in gebranntem Kalk vorhandenes MgO wird mitbestimmt. — *Ausführung.* Man bringt den feingepulverten Kalk in einem kleinen Wägegläschen auf die Schale einer automatischen Thermowaage und wägt (P_1). Hierauf fügt man aus einer Bürette tropfenweise Wasser im Überschuß zu dem Kalk (auf 1 Vol. Kalk etwa 1 Vol. Wasser). Nach beendeter Reaktion erhitzt man die Probe auf der Thermowaage mit Hilfe einer Ultrarotlampe, auf 150—200° C. Der Wasserüberschuß entweicht rasch, das Gewicht nimmt entsprechend ab, bis es 10—15 min konstant bleibt (P_2). Bei der angegebenen Temperatur wird das Calciumhydroxyd noch nicht unter Oxydbildung zerlegt. Wenn der Kalk bereits zum Teil in Carbonat übergegangen war, erfolgt die Hydratation sehr langsam. Sie wird aber rasch, wenn man die Probe vor der Hydratation einige Minuten auf 150 bis 200° C erhitzt. Länger gelagerter und stark verunreinigter Kalk hydratisiert ebenfalls sehr langsam und unvollständig. Man schließt dann an die erste Bestimmung eine zweite an, bei der bereits gut reproduzierbare richtige Werte erhalten werden. — Vergleichende Untersuchungen von Kalkproben nach dem thermogravimetrischen und nach dem Phenolverfahren ergaben auf 0,5 bis 1% relativ übereinstimmende Werte.

In einer kurzen anschließenden Veröffentlichung geben P. Remy-Genneté und B. Audouze[2] in Schlagworten das Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von CaO, $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$ und MgO in frischem und gelagertem gebrannten Kalk an.

A. Kurtenacker

Für die Bestimmung von freiem Kalk in Portlandzement empfehlen E. E. Pressler, S. Brunauer und D. L. Kantro[3] auf Grund eingehender Untersuchungen eine Modifikation der Methode von B. Franke[4], die auf der Extraktion des freien Kalks [CaO + $Ca(OH)_2$] mit einem Gemisch von Acetessigester und Isobutylalkohol beruht. — *Ausführung.* Man gibt genau 1 g gesiebten und gemahlenen Portlandzement zu 70 ml eines Gemisches von 3 Vol. Acetessigester und 20 Vol. Isobutylalkohol in einem 200 ml Erlenmeyer-Kolben, auf den ein Rückflußkühler aufgesetzt wird, der mit der Außenluft durch ein mit Natronkalk und Ascarit gefülltes Rohr verbunden ist. Man kocht 3 Std auf einer Heizplatte, läßt verschlossen abkühlen, filtriert durch einen Trichter mit Sinterglasfilter und wäscht mit 50 ml Isobutylalkohol. Zu dem Filtrat gibt man 10—12 Tr. Thymolblauindicator (0,1 g in 100 ml Isobutanol) und titriert mit 0,2 n Perchlorsäurelösung (21,8 ml 60%ige Perchlorsäure mit Isobutylalkohol auf 1 Liter aufgefüllt) bis zur deutlichen rötlichen Färbung. A. Kurtenacker

Zur Bestimmung von freiem Kalk und Carbonaten in Calciumsilicathydraten hat F. M. Biffen[5] mit Erfolg die *Thermowaage* verwendet. Der Gehalt von 1—20%

[1] Bull. Soc. chim. France **1956**, 955—957. Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand (Frankreich).

[2] Bull. Soc. chim. France **1956**, 957.

[3] Analyt. Chemistry **28**, 896—902 (1956). Portland Cement Assoc., Chicago, Ill.

[4] Z. anorg. allg. Chem. **247**, 180 (1941).

[5] Analyt. Chemistry **28**, 1133—1136 (1956). Johns-Manville Res. Center, Manville, N. J. (USA).

an freiem Kalk kann aus den thermogravimetrischen Kurven mit wahrscheinlich größerer Genauigkeit berechnet werden, als es die Extraktions- oder Evolutionsmethoden gestatten. Die Probemenge kann kleiner als 0,5 g sein. Aus einer thermogravimetrischen Kurve erhält man Auskunft über den Wassergehalt, den Gehalt an freiem Kalk und an Carbonaten. Die Methode der Auswertung ist im Original beschrieben. K. Brodersen

Zur raschen Bestimmung von Barium, Titan und Zink in Meeressedimenten benutzen G. J. Lewis jr. und E. D. Goldberg[1] die *Röntgenstrahlenfluorescenzanalyse*. Die Zusammensetzung der Sedimente wechselt von fast reinem Calciumcarbonat bis zu Glaukonit und Tiefsee-Erden; die letzten entsprechen den üblichen Silicaten. Zu den Messungen dient der Norelco Röntgenspektrograph mit 50 kV-Wolframröhre, argongefülltem Geiger-Zähler und einem Lithiumfluoridkristall als Analysator. Als innere Standards werden Arsen für die Zinkbestimmung und Lanthan für die Barium- und Titan-Bestimmung benützt. Die verwendeten Linien sind für Barium $L_{\alpha 1}$, für Titan K_α, für Zink $K_{\alpha 1}$ für Arsen K_α für Lanthan $L_{\alpha 1}$. Der Einfluß des Calciumcarbonatgehaltes auf die Fluorescenzintensität der Bariumlinien ist stark, auf die der Lanthanlinien etwas schwächer. Dagegen ist der Einfluß des Calciumcarbonatgehaltes auf das Intensitätsverhältnis von Titan- zur Lanthanlinie unabhängig vom Calciumcarbonatgehalt. Ferner ist das Verhältnis Zink zu Arsen unabhängig vom Bariumgehalt. Die Reproduzierbarkeit der Analyse einer gegebenen Probe wird in erster Linie bestimmt durch die Blindversuchsfehler, welche bei der Zähltechnik auftreten. Für die Lanthan- und Bariumbestimmung schwankt der Analysen-Fehler zwischen 4 und 10%, wobei Gehalte der Elemente zwischen 0,1 und 2% vorlagen. Für Zink bewegt sich der Zählfehler zwischen 4 und 15%, wobei die Konzentration zwischen 0,26 und 0,1004% lag. J. Eisenbrand

Zur Spektralanalyse von Schlacke, Agglomerat und Bleischmelze *mit dem Steelometer* wird die Probe nach I. G. Judelevič und A. L. Levitina[2] in ein Kupferrohr gefüllt, in deren Achsenverlängerung die andere Elektrode (zugespitzter Cu-Stab) angebracht ist. Zur Bestimmung jeder Komponente wird das Rohr 3—4 mal gefüllt und es werden mindestens 10 Ablesungen durchgeführt. Eichkurven und -proben sind erforderlich. Als Vergleichslinien dienen: Ca I 5262,2/Cu I 5153,2; Mg I 5183,6/Cu I 5153,2; Zn I 4722,1/Cu I 4651,1; Fe 5227,1/Cu 5218,2 Å (alle mit Cu-Stab); Pb (Schlacke): Pb II 5608,8/N II 5666,6; Si II 6347,01/N II 6610,5; S II 5639,9/N II 5666,6; Pb (Agglomerat, Charge): Pb II 6660,0/N II 6610,5 Å (alle mit Kohlestab). Die Bestimmungsfehler betragen: CaO $\pm$ 5, MgO $\pm$ 10, ZnO $\pm$ 8, FeO (gesamt) $\pm$ 4, Pb $\pm$ 10, SiO_2 $\pm$ 4, Pb (Agglomerat) $\pm$ 5, S $\pm$ 10%. Eine Bestimmung erfordert 5—8, alle insgesamt 35—50 min. Die konstante Elektrode muß oft von Schlacke gereinigt werden. A. v. Wilpert

Zur schnellen Bestimmung von Magnesium in basischen Schlacken eignet sich nach S. Wakamatsu[3] das Titrationsverfahren mit Äthylendiamintetraacetatlösung. Die Titration kann neben den meisten anderen Komponenten durchgeführt werden, lediglich Calcium muß entfernt werden. Der störende Einfluß von Eisen wird durch einen Überschuß von Eriochromschwarz T als Indicator ausgeschaltet (2—6 ml einer 0,2%igen Lösung). Die Störungen durch Mangan und Aluminium

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1282—1285 (1956). Scripps Institution of Oceanography, La Jolla, Calif. (USA).

[2] Zavodskaja Laborat. **22**, 450—452 (1956) [Russisch]. Kalinin-Bleifabrik, Tschimkent (UdSSR).

[3] Jap. Analyst. **5**, 264—267 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Tōto Seikō Co. (Japan).

werden durch Zugabe des 2- bzw. 7fachen Gewichts an Eisen(III) aufgehoben. Die Analyse kann in 10 min ausgeführt werden. G. Denk

Zur Bestimmung kleiner Calciumgehalte in der Natriumchloridlösung zur Chloralkalielektrolyse adsorbiert man nach A. L. Goldinov und B. S. Roginskaja[1] das Ca an einer Austauschersäule, eluiert mit Salzsäure und titriert im Eluat komplexometrisch. — *Ausführung.* Der Austauscher (Sulfokohle oder Espatit I) wird sorgfältig von Fe und Ca durch Auswaschen befreit. Man stellt eine Säule mit 6—7 g von dem Austauscher in der Na-Form her, läßt 100 ml der zu untersuchenden Salzlösung mit einer Geschwindigkeit von 2,5 ml/min durchfließen und wäscht mit 50—60 ml Wasser nach (5 ml/min). Dann wird das Säulchen mit 30 ml Salzsäure (1:9), 1,5—2 ml/min und 70 ml Wasser (5 ml/min) ausgewaschen, das gesamte Filtrat wird mit NaOH neutralisiert (Lackmus). Man gibt noch 2 ml 2 n NaOH-Lösung zu und titriert mit 0,01 n Äthylendiamintetraacetatlösung in Anwesenheit von Murexid als Indicator bis zum Farbumschlag Himbeerfarben → Violett. Der relative Bestimmungsfehler übersteigt nicht 5% (bei >10 mg Ca/Liter ist er noch kleiner), das Verfahren steht somit an Genauigkeit der Oxalatbestimmung nicht nach. Eine Bestimmung dauert 1½—2 Std. — Der Austauscher wird für die folgende Bestimmung regeneriert, indem man 50 ml Salzsäure (1:4) durchfließen läßt, mit Wasser bis zur Neutralreaktion gegen Methylorange wäscht, mit 40 ml 5%iger NaOH-Lösung (1 ml/min) in die Na-Form überführt und wieder mit Wasser bis zur Neutralreaktion nachwäscht. A. v. Wilpert

Die flammenphotometrische Bestimmung des Natriums (Gesamtalkalis) in Sulfatablaugen wird nach Versuchen von R. Domanský[2] durch die in den Ablaugen vorhandenen Anionen (OH^-, CO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-}, S^{2-}) und Kationen (K^+, Ca^{2+}) in den praktisch vorkommenden Konzentrationen nicht beeinträchtigt. Zur Durchführung der Bestimmung verdünnt man die Einwaage von 1—5 g Probe auf 1000 ml, zerstäubt in die Acetylen-Luftflamme (Acetylendruck 70 mm Wassersäule, Luftdruck 0,4 at.) und mißt im Zeiss-Flammenphotometer unter Verwendung von Filter Na 59. Die Ergebnisse der Bestimmung sind im Mittel auf ± 0,62% genau; sie stimmen sehr gut mit den nach der gravimetrischen Natriumuranyl(VI)-acetatmethode erhaltenen Zahlen und den aus Anionengehalten berechneten Werten überein. A. Kurtenacker

Zur schnellen Bestimmung des Gesamtgehalts an Fluor in unreinem Kaliumhydrogenfluorid lassen F. A. Koehler und W. A. Levier[3] die wäßrige Lösung des Salzes bzw. eines Elektrolyten aus einem Fluor-Erzeuger mit etwa 50—60 mg F in 10 ml Lösung über einen Kationenaustauscher (Amberlite IR-120 H) laufen. Der Austauscher befindet sich in einer Säule aus Kunststoff, der Durchlauf wird in einem 400 ml-Becher aus Polyäthylen aufgefangen. Die Säule wird mit dest. Wasser gewaschen, bis etwa 275 ml Lösung gesammelt sind. Diese wird gegen Phenolphthalein mit carbonatfreier Natronlauge titriert. Die erhaltenen Werte sind in guter Übereinstimmung mit solchen, die aus einer fluorimetrischen Bestimmung mit Thoriumnitrat und Morin nach einer Wasserdampfdestillation gefunden werden. R. Klement

Zur Fluorbestimmung in Tetrafluoboraten hydrolysiert man nach Z. T. Maksimyčeva, Š. T. Talipov und A. M. Koginova[4] die Verbindungen durch Kochen in

[1] Zavodskaja Laborat. **22**, 801—802 (1956) [Russisch].

[2] Chem. Zvesti **10**, 32—38 (1956) [Slowakisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Chem. Inst. d. slowak. Akad. Wissensch. Bratislava (ČSR).

[3] Science (Lancaster, Pa.) **124**, 175 (1956). Goodyear Atomic Corp., Portsmouth, Ohio (USA).

[4] Zavodskaja Laborat. **22**, 791—794 (1956) [Russisch]. Zentralasiat. Lenin-Univ.

Gegenwart von Salzsäure und titriert das Fluorion anschließend mit Thoriumnitratlösung. — *Ausführung.* 100 ml der nicht über 33 mg HBF_4 enthaltenden Lösung werden zu 1—9 ml 2%iger Salzsäure gegeben und am Rückflußkühler 30 min bis 2 Std auf einem Sandbad erhitzt. Dann gibt man 2 n Natronlauge bis zum Farbumschlag von alizarinsulfosaurem Natrium zu, säuert mit 2%iger Salzsäure bis zum Verschwinden der rosa Farbe an, setzt 1 ml Pufferlösung hinzu (Monochloressigsäure und NaOH) und titriert unter starkem Umrühren mit Thoriumnitratlösung bis zur starken Rosafärbung. Durch Anwendung der höchstzulässigen Salzsäuremenge (9 ml 2%iger Säure) kann man die Hydrolysezeit auf 1 Std abkürzen. Eine störende Einwirkung von HF auf die Kieselsäure der Glasgefäße erfolgt nicht. Die Ergebnisse sind im ganzen befriedigend, doch kommen Fehlbeträge bis über 4% (relativ) vor. In Gegenwart von 2—5 ml 2 n Natronlauge ist die Hydrolyse des Fluoborates auch nach 7stündigem Erhitzen noch unvollständig (unzersetzter Anteil etwa 8%).

A. v. Wilpert

Eine colorimetrische Methode zur Schnellbestimmung von Nickelspuren in Kupfersalzen beschreiben E. A. Johnson und E. J. Newman[1]. Es können noch 5 µg Nickel oder 0,02% Nickel in Kupfer erfaßt werden. — *Ausführung.* In einem Scheidetrichter versetzt man 10 ml der etwa 0,1 g Kupfersulfat enthaltenden Untersuchungslösung mit 1 ml 5 n Ammoniak, 40 ml Wasser, 20 ml 0,85%iger wäßriger Lösung von *Nioxim* (1,2-Cyclohexandiondioxim)[2] und 15 ml Benzol. Man schüttelt kräftig, wartet 40 min, bis sich die Schichten getrennt haben, wäscht die organische Phase mit 3×25 ml-Portionen 1 n Ammoniaklösung, dann mit 25 ml Wasser, extrahiert mit 5 ml 1 n Salzsäure, bringt die salzsaure Nickellösung in einen anderen Scheidetrichter, wäscht die Benzolphase mit 5 ml Wasser, vereinigt die wäßrigen Phasen und fügt zu 10 ml der wäßrigen Lösung 6 ml 1 n Ammoniaklösung uud 0,5 ml Nioximlösung. Der Extraktionsprozeß mit Benzol und die Überführung in die wäßrige Phase werden nochmals wiederholt. Die Rotfärbung wird mit Standardlösungen verglichen. Bei großen Nickelmengen fügt man zur Stabilisierung der Rotfärbung etwas Gummi arabicum-Lösung zu.

K. Brodersen

Über die Bestimmung kleiner Eisenmengen im Zinksulfid nach dem Lumineszenzverfahren berichtet E. M. Pesočinskaja[3]. Nach den Versuchen der Verfasserin tritt das rote Eisenlicht am deutlichsten hervor, wenn das Luminophor mit Silber aktiviert worden ist. Das Luminophor wurde aus 100 Teilen ZnS, 1 NaCl, 7 $MgCl_2$ und 0,03 Teilen Ag hergestellt (die Flußmittel NaCl, $MgCl_2$ und Ag wurden in Form wäßriger Lösungen zugegeben). Das Präparat wurde 3 Std bei 110° C getrocknet und 30 min bei 1200° C geglüht. Den verschiedenen Präparaten wurden bis 10^{-6} g/g Fe zugegeben. Es zeigte sich, daß die Intensität der blauen Bande (450 µ) zur roten (640 µ) im Verhältnis ihrer Maxima von der Fe-Konzentration abhängig ist. Bei der Durchführung der Bestimmungen ist auf gleiche Bestrahlung der Eichproben und der zu untersuchenden Proben zu achten. An Hand der Eichkurven (Abhängigkeit von I_e/I_k von der Fe-Konzentration) können $5 \cdot 10^{-7}$—$1{,}5 \cdot 10^{-6}$ g Fe/g Zinksulfid-Luminophor mit befriedigender Genauigkeit bestimmt werden.

A. v. Wilpert

[1] Analyst **81**, 318 (1956). Hopkins and Williams Ltd., Chadwell Heath, Essex (England).

[2] Johnson, W. C., u. M. Simmons: Analyst **71**, 554 (1946); vgl. diese Z. **134**, 54 (1951/52).

[3] Zavodskaja Laborat. **22**, 789—791 (1956) [Russisch]. Fabrik „Roter Chemiker" für chem. Reagentien, Leningrad.

Zur Bestimmung von Sulfat in Thoriumnitrat, welches davon meist 1—2% enthält, entfernt J. CLINCH[1] das Thorium mit einem Ionenaustauscher und fällt im Eluat das Sulfat mit Bariumchlorid. Die Fehler betragen etwa 2%. — *Ausführung.* Die wäßrige Lösung von 10 g Thoriumnitrat wäscht man mit Wasser durch die mit 64 g Austauscherharz [Zeo-Karb 225 (H), 30—80 mesh] gefüllte Säule (16 mm mal 40 cm), die man vorher mit 115 ml 3,4 n Salzsäure in die H^+-Form gebracht und dann mit 100 ml Wasser gewaschen hat. Man fängt 400 ml vom Eluat auf, dampft nach Zugabe von 0,5 g Na_2CO_3 ein und bringt noch 2mal mit je 10 ml konz. Salzsäure zur Trockne. Den Rückstand nimmt man mit 2 ml konz. Salzsäure auf, verdünnt auf 400 ml und fällt bei Siedehitze mit 25 ml heißer 10%iger $BaCl_2$-Lösung. Man hält 1 Std warm, filtriert am nächsten Tag, wäscht 5mal mit verd. Salzsäure (1 : 50), verascht, glüht bei 900° C und wägt. — Um das Thorium sicher zu entfernen, müssen vom Austauscherharz mindestens 64 g verwendet werden. — Die Abtrennung des Thoriums durch Fällen als Oxalat und Bestimmung des Sulfats im Filtrat gibt zu niedrige Resultate. G. DENK

Über die Bestimmung von Pyridin, insbesondere in vergälltem Alkohol, berichten S. KERTES und V. KERTES[2]. Die Methode beruht auf einer Beobachtung von S. KERTES[3], wonach Pyridin mit Hexanitrodiphenylamin ein rotes Farbaddukt gibt. Bei der quantitativen Bestimmung in vergälltem Alkohol stört ein Methylalkoholgehalt von über 2,5% und ein Wassergehalt über 5%. — *Arbeitsweise.* 2 ml denat. Alkohol und 3 ml Dioxan werden mit 5 ml 0,01 m Reagenslösung (0,22 g Hexanitrodiphenylamin in 50 ml Dioxan) versetzt und bei 535 mμ colorimetriert. Das BEERsche Gesetz ist im Bereiche von 0,01—8 mg Pyridin erfüllt. Zur Herstellung der Eichkurve mischt man 5 ml 0,01 m Reagenslösung mit 3 ml Dioxan, (2—x) ml 95%igem Äthanol und x ml einer 0,5%igen Lösung von Pyridin in 95%igem Äthanol. Ein Blindwert der Reagentien (ohne Pyridin) ist abzuziehen. G. KAINZ

Der Feuchtigkeitsgehalt von Äthylacetat läßt sich nach P. H. BYRNE und C. P. BROCKETT[4] auf Grund der großen Differenz der Dielektrizitätskonstanten von Wasser und Äthylacetat (80,4 und 6,02) mit Hilfe von nach der Überlagerungsmethode erhaltenen *dielektrischen Messungen* genau und schnell bestimmen. Die Hydrolyse als langsam verlaufende Nebenreaktion verursacht keine merklichen Abweichungen von der bis 2 Gew.-% Wasser linearen Beziehung Prozent Wassergehalt/Dielektrizitätskonstante. Wahrscheinlich ist eine Bestimmung bis zur Löslichkeitsgrenze (3,3 Gew.-% H_2O) möglich. Die *Apparatur* besteht aus einem Schwingquarz konstanter Frequenz (400 Kilohertz/sec), einem Puffer-Verstärker (zur besseren elektrischen Isolation), einem mit einem Abstimmkondensator versehenen Oscillator variabler Frequenz (600 Kilohertz/sec am Nullpunkt) und der thermostatierten Meßzelle. Als Anzeigegerät dient ein Kathodenstrahl-Oscilloskop. Besondere Stabilität der beiden Schwingkreise ist vorgesehen[5, 6]. Das Eichen der Meßzelle erfolgt mit wasserfreiem Benzol. Dieses gewinnt man, indem man Benzol mit konzentrierter Schwefelsäure, dann mit dest. Wasser und schließlich mit Natriumcarbonatlösung schüttelt, mit Calciumchlorid trocknet, destilliert und über

[1] Analyst **81**, 358—362 (1956). Thorium Ltd., Ilford, Essex (England).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 154—157 (1956). Univ. Jerusalem (Israel).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 73 (1956); vgl. diese Z. **155**, 435 (1957).

[4] Analyt. Chemistry **28**, 1207—1208 (1956). Dpmt. of Chem. Engineer., Univ. Toronto (Canada).

[5] CLAPP, J. K.: Proc. I. R. E. **36**, 356 (1948).

[6] TERMAN, F. E.: Radio Engineers' Handbook, 1st ed., McGraw-Hill, New York 1950.

Natrium aufbewahrt. Wasserfreies Äthylacetat kann man durch Trocknen über Phosphorpentoxyd, Destillation und Aufbewahren in gut verschlossenen Flaschen erhalten. Der Wassergehalt der Proben wurde durch Zugabe von wasserhaltigem Äthylacetat eingestellt und mit Hilfe des KARL FISCHER-Reagenses und des Dead-stop-Endpunktes überprüft. Die Methode ist bei Verwendung eines Recorders auch für eine kontinuierliche Kontrolle geeignet. NELLY KONOPIK

Zur quantitativen Bestimmung des Galliums in Kohlenaschen eignet sich nach J. DOLEŽAL, V. PATROVSKÝ, Z. ŠULCEK und J. ŠVASTA[1] das chelatometrische und das polarographische Verfahren. Die amperometrische und oscillopolarographische Bestimmung erwiesen sich als unbrauchbar. — *Verfahren.* Die *chelatometrische Bestimmung* wird zweckmäßig nach V. PATROVSKÝ[2] durchgeführt. Ein Ersatz des von diesem als Indicator verwendeten Morins durch Brenzcatechinviolett[3] bietet keine wesentlichen Vorteile. Die Titration erfolgt in acetatgepufferter Lösung bei p_H 3,78. Die Bestimmung ist nur neben Alkalien und neben Aluminium möglich. Aluminium maskiert man mit Fluoroborat; es stört dann ein bis zu 40facher Al-Überschuß nicht. Zink, Indium und Vanadium(IV) werden mittitriert. Störende Ionen, die in Kohlenaschen vorkommen, werden vorteilhaft mit Ionenaustauschern entfernt. — Die *polarographische Bestimmung* führt man am besten in 13 m Ammoniaklösung aus, die 2 n an NH_4Cl ist. Das Halbstufenpotential gegen die gesättigte Kalomelelektrode ist in dieser Grundlösung — 1,60 V. Die Stufenhöhe ist zwischen $1{,}10^{-3}$ und $1{,}10^{-5}$ m Ga linear von der Konzentration abhängig. — *Arbeitsvorschrift zur Untersuchung galliumhaltiger Materialien.* Man schmelzt 0,5—2 g der fein zerkleinerten Probe mit der 6fachen Menge Na_2CO_3, scheidet die Kieselsäure (sowie Germanium und Teile des Arsens) wie üblich ab, dampft das Filtrat der Kieselsäureabscheidung auf die Hälfte ein und bringt mit Salzsäure auf eine Säurekonzentration von 1—1,5 m. Man erhitzt auf 80° C, läßt unter Einleiten von H_2S abkühlen, verdampft das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat auf 50 ml und fügt so viel gesättigte Thiosulfatlösung zu, wie zur Reduktion von Eisen(III) nötig ist. Nach Zugabe des gleichen Volumens an konz. Salzsäure extrahiert man 2mal mit je 30 ml Äther und verdampft die vereinigten Extrakte zur Trockne. Schwefel und organische Substanz oxydiert man durch Erhitzen und Abdampfen mit einigen Tropfen Salpetersäure. Der Rückstand wird mit Salzsäure aufgenommen. Aus seiner Lösung fällt man vorhandenes Eisen mit Natronlauge. Das alkalische Filtrat, das alles Gallium enthält, versetzt man mit etwa 10—15% Schwefelsäure im Überschuß, fällt bei etwa 10° C mit 6%iger Kupferronlösung, filtriert nach $^1/_2$ Std, verascht bei 400° C und glüht zuletzt bei 1000° C. Das erhaltene, noch verunreinigte Ga_2O_3 schließt man mit Kaliumpyrosulfat auf, löst die Schmelze in 1%iger Salzsäure und füllt auf 50 ml auf. In dieser Lösung bestimmt man das Gallium chelatometrisch oder polarographisch wie angegeben. H. KURTENACKER

Die Bestimmung von Chloriden und Rhodaniden im Steinkohlenteer führen L. D. GLUSMAN und R. M. ZIN[4] mercurimetrisch durch. In einer Probe wird die Summe $Cl^- + SCN^-$ mit $Hg(NO_3)_2$-Lösung und Nitroprussidnatrium als Indicator titriert. Nach Zerstören von SCN^- wird Cl^- in einer zweiten Probe in der gleichen Art bestimmt und der SCN^--Gehalt aus der Differenz errechnet. — *Analysengang.* Man erwärmt eine Teerprobe auf 70—80° C, schüttelt 5 min und entnimmt dann

[1] Chem. Listy **49**, 1517—1523 (1955) [Tschechisch]. Collect. czechoslov. chem. Commun. **21**, 979—986 (1956) [Russisch]. Univ. und zentr. geol. Inst. Prag.

[2] Chem. Listy **47**, 1338 (1953); vgl. diese Z. **143**, 50 (1954).

[3] Über Brenzcatechinviolett als Indicator vgl. diese Z. **144**, 50 (1955); **145**, 201, 215 (1955); **153**, 137 (1956).

[4] Zavod. Labor. **22**, 45—46 (1956) [Russisch]; Ukrain. Forsch.-Inst. Kohlechem.

200 g Teer, die man in einen 1000 ml-Erlenmeyer-Kolben bringt. Den Kolben erhitzt man auf 80—90° C, fügt 400 g heißes destilliertes Wasser hinzu und schüttelt 10 min lang kräftig durch. Nach 30—40 min langem Absetzen in der Kälte wird das Wasser von dem zu einer dicken Masse erstarrten Teer abgegossen und durch ein trockenes Papierfilter filtriert. Zur Bestimmung der Summe von $Cl^- + SCN^-$ verdünnt man 25—50 ml des wäßrigen Auszuges in einer Porzellanschale mit 20 ml destilliertem Wasser und dampft zur Entfernung der flüchtigen Ammoniumsalze auf dem Wasserbad zur Trockne. Der Trockenrückstand wird mit heißem destilliertem Wasser aufgenommen, filtriert und das Filter gewaschen. Das gesamte Filtrat soll 50 ml nicht übersteigen. Man gibt 0,2 ml konz. Salpetersäure und 1 ml einer 10%igen Nitroprussidnatriumlösung zu und titriert mit $Hg(NO_3)_2$-Lösung. Zur Chlorbestimmung bringt man 25—50 ml des wäßrigen Auszuges in einen 250 ml-Erlenmeyer-Kolben, fügt das gleiche Volumen destilliertes Wasser und 1,5—2,0 ml konz. Salpetersäure hinzu und erhitzt zur Oxydation von Schwefelwasserstoff und Rhodaniden 5 min zum Sieden, darf dabei aber auf nicht mehr als das halbe Volumen eindampfen, damit die Chloride nicht zerstört werden. Zu der erkalteten Lösung gibt man 0,2 ml konz. Salpetersäure und 1 ml 10%ige Nitroprussidnatriumlösung und titriert mit $Hg(NO_3)_2$-Lösung. W. Böhm

Ein kryoskopisches Verfahren zur Bestimmung der Arene (aromatischer Kohlenwasserstoffe) in Naphthaölen beschreiben M. D. Tiličeev, M. S. Borovaja und V. S. Buk[1]. Das Verfahren, das vorwiegend zur Kontrolle der Exaktheit der chromatographischen Trennung der Arene von den Alkanen und Cyclanen in Schmierölen (Trennung in Arene und gesättigten Teil) mit Silicagel dienen soll, beruht auf der gleichen Grundlage wie das früher[2] angegebene Verfahren zur Bestimmung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Erdölfraktionen. — *Ausführung.* Zu 13 ml Cyclohexan (mit bestimmter Kristallisationstemperatur) werden 0,4 bis 0,6 ml der Prüffraktion zugegeben und die Kristallisationstemperatur bestimmt. Dann wird die erhaltene Lösung 3mal je 20 min mit einem gleichen Volumen von $P_2O_5 + H_2SO_4$ (30 g P_2O_5 zu 100 ml 99%iger H_2SO_4 = 14%ige P_2O_5-Lösung), anschließend 4mal mit dem gleichen Volum an 99%iger H_2SO_4 (94—95%ige H_2SO_4, gesättigt mit SO_3-Dämpfen) je 10 min bearbeitet, dann neutralisiert (10 min mit feingepulvertem festem NaOH geschüttelt, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion nachgewaschen), endlich mit geglühtem $CaCl_2$ entwässert und erneut die Kristallisationstemperatur bestimmt. Der Gehalt an Arenen ergibt sich aus der Gleichung $x = 100 \cdot \Delta t_2/\Delta t_1$ (Δt_1 Erniedrigung der Kristallisationstemperatur nach Zusatz des Gemisches, Δt_2 nach Entfernung der Arene). Die mehrfache Behandlung mit $P_2O_5 + H_2SO_4$ und H_2SO_4 allein ist notwendig, weil dabei eine zusätzliche Erhöhung des Arengehalts um je 1—3 (mol-)% zutage tritt. Die Neutralisation mit festem NaOH verhindert die Bildung stabiler Emulsionen. Die Alkane und Cyclane bleiben bei dieser Behandlung unverändert, so daß das Verfahren zur Prüfung der chromatographischen Trennung geeignet ist. Die chromatographisch aus Naphthaölen ausgeschiedenen Arenfraktionen enthielten unter den Versuchsbedingungen 2—22 mol-% unsulfurierbare Beimengungen. A. v. Wilpert

Eine Erweiterung des Begriffes der Säurezahl wird von W. Presting und R. Kaiser[3] empfohlen. Sobald nämlich neben Fett- und Wachssäuren bzw. ihren Estern noch Seifen in der Probe enthalten sind, wird die durch eine Bestimmung

[1] Ž. anal. Chim. **11**, 188—192 (1956) [Russisch]. Inst. f. Erdölumarb., künstl. flüss. Brennst., Moskau.

[2] Tiličeev, M. D., und N. A. Okinševič: Ž. anal. Chim. **9**, 1 (1954); vgl. diese Z. **145**, 159 (1955).

[3] Chem. Techn. **8**, 386—387 (1956). Inst. f. organ.-chem. Industrie, Leipzig.

von Säurezahl (SZ) und Verseifungszahl (VZ) gewonnene Aussage über die Eigenschaften der untersuchten Substanz ungewiß und erfordert eine spezielle mengenmäßige Bestimmung des Seifenkörpers, wobei sowohl nichtflüchtige anorganische als auch organische und anorganische flüchtige Kationen in Betracht zu ziehen sind. Die quantitative Bestimmung von Fett- und Wachsseifen wird nach einer von Cl. Bauschinger[1] ausgearbeiteten Methode durchgeführt, wobei die als Seifen gebundenen Alkalimetalle in nichtwäßriger Lösung mit alkoholischer Salzsäure gegen Bromphenolblau als Indicator titriert werden. Es wird empfohlen, in Analogie zur Säurezahl, die durch den Verbrauch von Milligrammen KOH/1 g Substanz definiert ist, den Verbrauch der Mineralsäure (meist HCl) in Milligrammen KOH auszudrücken. Dieser, in die entsprechenden KOH-Äquivalentwerte umgerechnete Wert, wird zweckmäßig als Alkalizahl (AZ) bezeichnet. An Hand von Beispielen werden die Vorteile aufgezeigt, welche die Einführung der Alkalizahl für die Auswertung von Seifentitrationen auch bei Gegenwart von freiem Alkali oder freien Fettsäuren bildet. K. Machner

Zur Analytik der Schmierfette, Seifen und ähnlicher Produkte werden von R. Kaiser[2] umfangreiche Mitteilungen gemacht. Es werden chromatographische Methoden und die erschöpfende Anwendung der Fettkennzahlen, besonders solcher empfohlen, die die quantitative Bestimmung funktioneller Gruppen mit Sicherheit ermöglichen. Es wird vorgeschlagen, die schon bekannten Fettkennzahlen durch die Alkalizahl (AZ)[3] zu ergänzen. Von den chromatographischen Verfahren wird die Säulenchromatographie zur Bestimmung und Zerlegung des Alkalianteils, der Fettester, Fettalkohole und Fettketone und die Papierchromatographie zur Bestimmung der Fettsäurezusammensetzung (Kettenlängendiagramm) empfohlen. Die Kombination von Kennzahlen am Ausgangsmaterial mit Kennzahlen an quantitativ gewonnenen, chemisch einheitlichen Teilen des Ausgangsmaterials bringt große Vorteile. Da in zunehmendem Maße synthetische Produkte aus der Paraffinoxydation zur Produktion der oben genannten Stoffe eingesetzt werden, ist die Anwendung klassischer Methoden der Fettanalytik bedenklich geworden. Um schnell ein ausreichendes Bild der Zusammensetzung von Schmierfetten, Seifen und ähnlicher Gemische zu erhalten, wird ein Analysengang mit Kurzmethoden beschrieben, der folgende Arbeiten umfaßt: Im Ausgangsmaterial die Bestimmungen der Alkali-, Säure-, Verseifungszahlen, des Wassergehaltes und die Trennung des Unverseifbaren und Verseifbaren, im Unverseifbaren die Bestimmungen des Brechungsexponenten, des Erstarrungspunktes, der Jodzahl und der n- und iso-Zusammensetzung, im Verseifbaren die Ermittlung der üblichen Fettkennzahlen und die Herstellung des Papierchromatogramms, außerdem werden Riechstoffe, lösliche und unlösliche Füllstoffe und Farbstoffe erfaßt. Für alle Bestimmungen und auch für einzelne ergänzende Untersuchungen sind im Original ausführliche Arbeitsvorschriften angegeben. K. Machner

Die Bestimmung von freiem Formaldehyd in Photorohpapieren beschreibt W. Taube[4]. Man extrahiert eine Probe des Papiers mit Wasser und bestimmt den Formaldehyd colorimetrisch mit Hilfe der Chromotropsäurereaktion nach Feigl, die genauere Werte liefert als die gleichfalls geprüfte Phloroglucinmethode. Aus trüben Extrakten trennt man den gelösten Formaldehyd vorher durch Destillation ab. — *Ausführung.* 100 cm² der Papierprobe werden, in Schnitzel von etwa 1 cm² zerkleinert, mit 100 ml Wasser in einem mit Gummistopfen verschlossenen Kolben

[1] Bauschinger, Cl.: Fette u. Seifen **52**, 693 (1950); vgl. diese Z. **135**, 157 (1952).
[2] Chem. Techn. **8**, 388—395 (1956). Inst. f. organ.-chem Industrie, Leipzig.
[3] Presting, W., u. R. Kaiser: Chem. Techn. **8**, 386 (1956); vgl. das vorst. Ref.
[4] Chem. Techn. **8**, 333—337 (1956). Kodak AG, Filmfabrik Köpenick.

eine bestimmte Zeit, z. B. 1 Std im siedenden Wasserbad erwärmt. 2 ml des klaren Extraktes werden mit 3 ml Wasser und 5 ml täglich frisch bereiteter Chromotropschwefelsäure (100 ml konz. Schwefelsäure + 2 ml 5%ige wäßrige Chromotropsäurelösung) versetzt. Man verdünnt nach 10 min mit 10 ml Wasser und colorimetriert nach weiteren 20 min im Colorimeter nach B. LANGE. Bei trübem Extrakt werden 2 ml des Extraktes mit 2 ml Wasser versetzt und unter schwachem Durchsaugen von Luft in der aus Abb. 1 ersichtlichen Apparatur nahezu bis zur Trockne destilliert. Das Vorlagegefäß enthält 5 ml Chromotropschwefelsäure und wird während der Destillation gekühlt. Anschließend wird mit Wasser auf 10 ml und nach 10 min auf 20 ml aufgefüllt. Zur Eichung werden 0—5,0 ml einer Formalinlösung verwendet, deren Titer nach Umsetzung mit Hydroxylaminhydrochlorid acidimetrisch festgestellt wird. Man eicht von 7—160 μg, entsprechend 35 bis 800 mg Formaldehyd/m² Papier, wobei der günstigste Meßbereich zwischen 20 und 100 μg, bzw. zwischen 100 und 500 mg/m² liegt. 20—140 μg/20 ml Meßlösung, entsprechend 100—700 mg CH_2O/m² Papier, wurden mit einem maximalen Fehler von 5 μg $\triangleq$ 20 mg CH_2O/m² bestimmt. Die Verwendung von verdünnter Schwefelsäure (1,6%ig) an Stelle von Wasser als Extraktionsflüssigkeit ergibt durch Abspaltung chemisch gebundenen Formaldehyds falsche Resultate. K. GASSNER

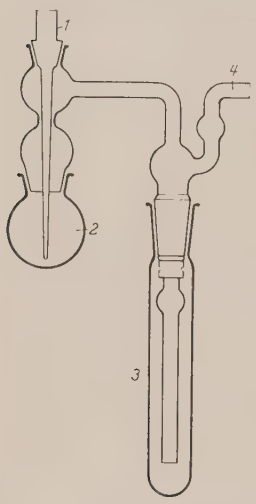


Abb. 1. Destillationsapparatur zur Bestimmung von Formaldehyd nach TAUBE. *1* Siedecapillare, *2* Kolben 10—30 ml, *3* Vorlage mit Chromotrop-Schwefelsäure, *4* Vakuum

Zur Bestimmung von Vinylacetat in Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymerisaten schlagen M. R. LARDERA, E. CERNIA und A. MORI[1] eine Methode vor, die neben dem Verseifungsreagens stark polare Lösungsmittel benutzt. — *Ausführung.* Man wägt ungefähr 0,5 g Copolymerisat in einen mit Gaseinleitungsrohr und Kühler versehenen Kolben und fügt 20 ml peroxydfreies Dioxan zu. Den Kühler dreht man nach oben, so daß er als Rückflußkühler wirkt, und beginnt mit dem Einleiten von Stickstoff beim Auflösen der Probe in der Wärme. Nach 5minutigem Kochen versetzt man tropfenweise mit 10 ml 1 n Natriumäthylatlösung, kocht noch 1 Std unter ständigem Einleiten von Stickstoff, fügt 80 ml Wasser zu, dreht den Kühler nach unten und destilliert 50 ml Flüssigkeit ab. Nach dem Auskühlen gibt man in den Kolben 20 ml 20%ige Schwefelsäure und 2 g Silbersulfat und destilliert nun die freigesetzte Essigsäure im Wasserdampfstrom in vorgelegte 0,1 n Natronlauge. Gegen Ende der Destillation fängt man etwas Destillat in einem Reagensglas auf, das mit 1 Tropfen 0,1 n Lauge alkalisch gemacht ist und 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung enthält, um festzustellen, ob bereits alle Essigsäure übergegangen ist. Die erhaltenen Werte sind zufriedenstellend. H. FREYTAG

Aldehydgruppen in polymeren Acroleinen kann man, wie R. C. SCHULZ, H. FAUTH und W. KERN[2] feststellen, nach der Methode von W. M. D. BRYANT und D. M. SMITH[3] durch Oximierung bestimmen, wenn man die fast unlöslichen Polymeren in heterogener Phase mit Hydroxylaminhydrochlorid etwa 3 Tage lang stehen

[1] Ann. Chimica **46**, 194—198 (1956). Soc. „Polymer", Terni (Italien).

[2] Makromolekulare Chem. **20**, 161—167 (1956). Univ. Mainz.

[3] J. Amer. chem. Soc. **57**, 57 (1935); vgl. auch diese Z. **132**, 315 (1951).

läßt und die in Freiheit gesetzte Säure titriert. — *Reagenslösungen.* I: 35 g Hydroxylaminhydrochlorid werden in 160 ml Wasser gelöst und mit 95%igem Alkohol auf 1000 ml aufgefüllt. II: 20 ml Pyridin und 0,25 ml einer 4%igen alkoholischen Lösung von Bromphenolblau werden mit 95%igem Alkohol auf 1000 ml ergänzt. — *Bestimmung.* Man versetzt 0,4 g Polyacrolein mit 20 ml Lösung I und 65 ml Lösung II und läßt 120—160 Std bei 20° C stehen. Dann filtriert man vom Niederschlag ab und titriert die klare gelbe Lösung mit 0,5 n methanolischer Natronlauge bis zur Blaufärbung. Der Leerwert der Reagenslösungen wird parallel dazu bestimmt.

G. Kainz

Über die Identifizierung und Bestimmung von Polyolen in Plast- und Lackrohstoffen, Weichharzen oder Weichmachern berichten K. Thinius und E. Schröder[1]. An Nachweisreaktionen prüfen sie die Solvatochromie durch Auflösen von Jod, die Reduktion von Nesslers Reagens und die Farbreaktionen mit konz. Schwefelsäure allein und in Gegenwart von Pyrogallol oder Vanillin sowie die Farbreaktionen mit Salicylsäure oder α- oder β-Naphthol nach Oxydation der Polyole mit Bromwasser. Hierbei werden mit einigen Ausnahmen die Angaben von K. H. Bauer und H. Moll[2] und von F. Salzer und G. Weber[3] bestätigt. — Bei der Analyse von unbekannten Weichmachern eignen sich zu Farbreaktionen mit Schwefelsäure besser die mit alkoholischer Lauge als die mit Äthanolamin durchgeführten Verseifungsansätze, weil Äthanolamin hierbei stört. — Von quantitativen Methoden untersuchten die Verff. eingehend die Glycerinbestimmung mit Perjodsäure nach H. P. Kaufmann und R. Neu[4]. Die Anwendung dieser Methode auf Glycerinester (nach Verseifung) ergibt zu hohe Werte, weil Perjodsäure auch die Säurekomponente angreift. Richtige Ergebnisse erhält man, wenn man vorher die fettsauren Salze durch Ionenaustauscher abtrennt. — *Ausführung.* Etwa 0,5 g Ester kocht man mit 30 ml 0,1 n alkoholischer Natronlauge 1 Std unter Rückfluß zur Verseifung, bestimmt durch Rücktitration mit 0,1 n Schwefelsäure die Verseifungszahl, verdünnt auf 250 ml und läßt 50 ml davon mit einer Geschwindigkeit von 1 Tropfen/sec nacheinander durch je eine Säule (50 ml-Büretten) mit den Wofatiten KPS 200 und L 150 hindurchlaufen und wäscht mit 450 ml Wasser nach. KPS 200 behandelt man zuvor 24 Std mit konz. Salzsäure, L 150 ebenso lange mit 30%iger Natronlauge und wäscht beide Harze säure- bzw. alkalifrei. Hexantriol (auch Di- und Triglykol), Pentaerythrit und Trimethylolpropan werden von Perjodsäure unter den Bedingungen der Glycerinbestimmung nicht oxydiert. Dagegen ist die Bestimmung mit alkalischem Permanganat nach H. Stamm[5], wenn auch zum Teil unter verschärften Bedingungen, anwendbar. Man muß hier ebenfalls Fettsäuren sowie Äthanolamin, falls damit verseift worden war, durch Ionenaustausch entfernen. Hexantriol (desgleichen Di- und Triglykol) bestimmt man danach durch einstündiges Kochen mit alkalischer Permanganatlösung, während sich Pentaerythrit unter den von Stamm für Glycerin angegebenen Reaktionsbedingungen (10 min, 50° C) ermitteln läßt. Da reine alkalische Permanganatlösung sich in der Siedehitze merklich zersetzt, erwärmt man bei der Blindbestimmung (für Hexantriol) nur 30 min auf 70° C. — In Gemischen von Glycerin mit anderen Polyolen kann man durch die Perjodsäureoxydation das hierbei allein reagierende Glycerin gesondert erfassen. Sämtliche Polyole einschließlich Glycerin bestimmt man durch zweistündiges Rückflußkochen mit alkalischer Permanganatlösung.

F. Neumann

[1] Chem. Techn. **8**, 395—401 (1956). Inst. Chemie Technol. der Plaste, Leipzig.
[2] Die organische Analyse, 3. Aufl., S. 93. Leipzig 1954.
[3] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **91**, 174 (1950).
[4] Fette u. Seifen **53**, 28 (1951).
[5] Angew. Chem. **47**, 791 (1934).

Bestimmt man den Harzgehalt von Kunstharzfolien, welche Glasfasern und außerdem als Füllstoff Calciumcarbonat enthalten, auf die übliche Weise durch Verbrennen des organischen Materials bei 538–593° C und Ermitteln des Gewichtsverlustes, so findet man zu hohe Werte, weil auch ein Teil des Calciumcarbonats durch Abspaltung von CO_2 an Gewicht verliert. Nach S. D. Toner[1] führt man das gebildete Calciumoxyd wieder in Carbonat über, indem man den Verbrennungsrückstand mit überschüssiger konz. Ammoniumcarbonatlösung versetzt, bei 80° C eindampft und bei 110° C bis zur Gewichtskonstanz trocknet. — Will man auch den Glasfasergehalt bestimmen, so fallen die Ergebnisse zu niedrig aus, wenn man den Verbrennungsrückstand mit Salzsäure zur Entfernung des Kalks behandelt, weil schon verdünnte (3 n) Salzsäure etwa 8—9% der Glassubstanz herauslöst. Richtige Werte erhält man, wenn man zunächst bei 1000° C bis zur völligen Zersetzung des Calciumcarbonats glüht, wägt, das CaO wieder mit Ammoniumcarbonatlösung in Carbonat zurückverwandelt, aus der Gewichtszunahme (CO_2) den Gehalt an $CaCO_3$ errechnet und vom Aschengewicht abzieht. F. Neumann

Bestimmungsverfahren für geringe Mengen an Säure und Wasser in organischen Polysiloxanverbindungen beschreiben S. V. Sjavcillo, B. Je. Berezovskaja, N. I. Grinkevič und O. V. Klopcova[2]. Zur Isolierung der Säure verdünnt man die Polysiloxan-Verbindungen (PSV) im Verhältnis 1 : 1 mit n-Heptan und extrahiert sodann 3mal mit 10, 10 und 20 ml Wasser (redest., p_H 6,5—7,0), was sich als genügend erwies. Die p_H-*Bestimmung im Extrakt* mit der Chinhydronelektrode ergibt befriedigende Resultate, deren Richtigkeit durch Zusatz von abgemessenen Mengen titrierter Säure zur Prüfsubstanz, Extraktion und Bestimmung des p_H-Wertes bestätigt wird. — Die Bestimmung von Salz- und Schwefelsäure in den Extrakten erfolgt nephelometrisch. *Salzsäure.* Man versetzt 15 ml Extrakt mit 2 ml 10%iger Salpetersäure und 2 ml 0,005 n $AgNO_3$-Lösung und nephelometriert. — *Schwefelsäure.* Zu 10 ml Extrakt werden 0,5 ml 0,1 n Salzsäure (enthaltend 14 g NaCl/100ml), 1 ml 10%iger $BaCl_2$-Lösung und 8,5 ml Wasser zugefügt und nephelometriert. In beiden Fällen wird unter Hinzuziehung von Vergleichslösungen ausgewertet. – *Die Bestimmung geringer Wassermengen* in den PSV erfolgt in bekannter Weise durch Messung des mit Calciumcarbid entwickelten Wasserstoffs. — Die Meßfehler der 3 Bestimmungen betragen 10—15% bei Mengen von 10^{-3}—10^{-5}% an HCl, H_2SO_4 und H_2O. A. v. Wilpert

Schädlingsbekämpfungsmittel. Methoden für die direkte titrimetrische *Bestimmung von Quecksilber in fungicid wirksamen Organoquecksilberverbindungen* beschreibt K. F. Sporek[3]. Die Verfahren eignen sich besonders für die Analyse von Rohstoffen und Mischungen, aus denen die Wirkstoffe mit geeigneten Lösungsmitteln extrahiert werden können. Beschränkungen der Einzelverfahren sind im Original bei jeder Methode für zahlreiche Organoquecksilberverbindungen angegeben. Allgemein ist die Thiocyanattitration für die meisten Verbindungstypen verwendbar, jedoch nur bei völliger Abwesenheit von Chlorionen. Die nichtwäßrige Titration kommt für alle Organoquecksilbersalze schwacher Säuren in Betracht und die Säuretitration für die meisten löslichen Verbindungen einschließlich der Chloride. Am besten werden mehrere Verfahren zugleich angewendet. — *Direkte Thiocyanattitration.* Wäßrige Lösungen der Verbindungen werden in Gegenwart von Salpetersäure mit 0,1 n Ammoniumrhodanidlösung und Eisenalaun als Indicator titriert. 1 ml der Lösung entspricht 20,06 mg Quecksilber in Organoquecksilber-

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1109—1112 (1956). Nation. Bur. Standards, Washington.
[2] Ž. anal. Chim. **11**, 463—465 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.)
[3] Analyst **81**, 474—477 (1956). Plant Protection Ltd., Yalding, Kent (England).

salzen. Wasserunlösliche, jedoch in Aceton lösliche Thiocyanate, die sich in einigen Fällen bei der Titration bilden, stören nicht. - *Nichtwäßrige Titration.* Etwa 0,5 g der Verbindung werden in 25 ml einer Mischung aus gleichen Teilen Chloroform und Propylenglykol gelöst und nach Zusatz von 5 Tr. 0,2%iger äthanolischer Thymolblaulösung mit 0,1 n Salzsäure (9 ml konz. Salzsäure in 1000 ml des oben genannten Gemisches lösen) titriert. 1 ml entspricht 20,06 mg Hg. — *Direkte Säuretitration.* Etwa 0,5 g der Probe werden in 50 ml 50%igem wäßrigem Aceton gelöst und nach Zusatz von 3 g Harnstoff und einigen Tr. Phenolphthaleinlösung mit 0,1 n Natronlauge auf schwach Rosa titriert. Dann fügt man 5 g Kaliumjodid zu und titriert das dadurch freigemachte Alkali mit 0,1 n Perchlorsäure bis zum anfänglichen schwachen Rosa.

Bei einer weiteren, allgemein anwendbaren Thiocyanat-Titrationsmethode, die K. F. Sporek[1] in 2 Varianten beschreibt, werden die Organoquecksilbersalze zunächst durch Lösen in Natriumsulfidlösung von inerten Trägerstoffen und Insecticiden getrennt. Durch Ansäuern führt man das Quecksilber in Sulfid über, das nach etwa erforderlicher Reinigung oxydiert wird. — *Verfahren.* Man fügt zu der 0,2 bis 0,3 g Hg enthaltenden Menge der Probe in einem Schliffkolben 150 ml Wasser und 20 ml des Reagenses, das durch Auflösen von 50 g analytisch reinem $Na_2S \cdot 9\ H_2O$ in 50 ml Wasser bereitet wird. Nach Aufsetzen eines etwa 45 cm langen Steigrohres mit Schliff wird gut durchgemischt, zum Sieden erhitzt, langsam mit verdünnter Schwefelsäure (500 ml konz. Säure mit Wasser auf 1 l aufgefüllt) bis zur Beendigung der Fällung und dann noch mit weiteren 30 ml versetzt. Man kocht 10 min, saugt durch einen Sinterglastiegel (Nr. 3) mit dünner Asbestschicht und wäscht mit etwas Wasser nach. Man bringt den Tiegel in den Kolben, setzt das Steigrohr auf, fügt 10 g Kaliumnitrat und 25 ml konz. Schwefelsäure zu und kocht, bis die Entwicklung brauner Dämpfe aufhört. Nach Abkühlen, Verdünnen mit etwa 150 ml Wasser, Entfernen der nitrosen Gase durch abermaliges Kochen, Abkühlen, Zufügen eines Überschusses gesättigter Kaliumpermanganatlösung, läßt man 5 min stehen, nimmt den Überschuß mit einigen Tr. 5%iger Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung fort und titriert mit 0,1 n Rhodanidlösung (Indicator: Eisenalaun). 1 ml entspricht 10,03 mg Hg.

Für *Phenylquecksilberacetat* geben A. Eldridge und T. R. Sweet[2] eine UV-spektrophotometrische Bestimmungsmethode an, die mit einer Genauigkeit von etwa 1% ebenso genau, aber rascher und bequemer als die titrimetrische Jodidmethode von G. Gran[3] ist. — Man löst eine 0,01—0,10 g Wirkstoff enthaltende Probe in etwa 50 ml heißem Wasser, kühlt ab und füllt nach Zusatz von 2,0 ml 60%iger Perchlorsäure auf 100 ml auf. Die Extinktion wird sodann bei 256 oder 262 mμ gegen eine entsprechende Perchlorsäurelösung bei möglichst geringer Spaltbreite gemessen. Trübe Lösungen dürfen nicht filtriert, sondern müssen zentrifugiert werden. Der Zusatz von Perchlorsäure soll den Fehler durch Verunreinigungen senken. Andere organische Quecksilberverbindungen können trotzdem je nach Art und Menge erhebliche Störungen verursachen. Als Verunreinigung vorhandenes Quecksilberacetat verursacht bei der spektrophotometrischen Methode nur geringe Fehler, außerordentlich große jedoch bei der Thiocyanat-Methode[4]. W. Fischer

[1] Analyst **81**, 478—482 (1956).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1268—1271 (1956). State Univ., Columbus, Ohio (USA).

[3] Svensk Papperstidn. **53**, 234 (1950).

[4] Kolthoff, I. M., u. E. B. Sandell: Textbook of Inorganic Quantitative Analysis, 3. Aufl., S. 461. Macmillan, New York, 1952.

Zur Bestimmung von 4-Chlor-2-methyl-phenoxyessigsäure (I) in dem Pflanzenschutzmittel „MCPA" empfiehlt R. Hill[1] die Anwendung der schon früher beschriebenen differentiellen Refraktionsmethode[2]. I ist der wirksame Hauptbestandteil des Pflanzenschutzmittels, das außerdem noch biologisch unwirksame Phenoxyessigsäuren (6-Chlor-2-methyl-, 4,6-Dichlor-2-methyl- und 2-Methyl-phenoxyessigsäure), überdies kleine Mengen an Chlorkresolen, schließlich NaCl und Wasser enthält. Das Verfahren zur Bestimmung von I neben den anderen Phenoxyessigsäuren besteht darin, daß man gesättigte Lösungen einerseits von reiner I, andererseits von der zu untersuchenden Probe herstellt und die Differenz der Refraktionen feststellt. Unter der Voraussetzung, daß sich sämtliche in der zur untersuchenden MCPA-Probe vorhandenen Verunreinigungen in Lösung befinden und diese Lösung in bezug auf I gesättigt ist, hängt die Refraktionsdifferenz nur von den Verunreinigungen ab und kann zu deren Bestimmung dienen, wenn der Gehalt an den Verunreinigungen nicht zu groß ist. Ist dies der Fall, so mischt man reines I zu. Als Lösungsmittel zur Herstellung der gesättigten Lösungen wird ein Gemisch von 60 Vol.-Teilen n-Butylacetat und 40 Vol.-Teilen Isooctan (2,2,4-Trimethylpentan) empfohlen. — *Arbeitsweise.* Der *Gesamtgehalt an Chlormethylphenoxyessigsäuren*(II) wird bestimmt, indem man eine 0,5—1,0 g II entsprechende Menge Probe in 50 ml Chloroform löst, die Lösung nacheinander mit 25, 10 und 10 ml halbgesättigter $NaHCO_3$-Lösung ausschüttelt, die vereinigten (von Chlorkresolen freien) Extrakte mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert und mit 25, 20 und 10 ml $CHCl_3$ ausschüttelt. Aus den organischen Lösungen wird $CHCl_3$ auf dem Wasserbad abgedampft, der Rückstand in 20 ml neutralem Äthanol gelöst und die Lösung mit 0,1 n Natronlauge gegen Phenolphthalein als Indicator titriert. — *Für die differentielle Refraktionsmessung* befreit man die Probe zunächst wieder von Störsubstanzen, indem man 5 g MCPA in 100 ml Äther löst, die Lösung 3mal mit je 50 ml halbgesättigter $NaHCO_3$-Lösung ausschüttelt, die vereinigten wäßrigen Phasen mit verd. Schwefelsäure ansäuert, 3mal mit je 50 ml Äther ausschüttelt, die ätherischen Lösungen mit wasserfreiem Na_2SO_4 trocknet und dann vorsichtig zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird noch $^1/_2$ Std bei 80—100° C getrocknet. Man wägt davon 1,0 g ein, mischt in einem 50 ml-Kolben mit 1,3—1,5 g von reinem I, gibt in einen zweiten gleichen Kolben 3,2 g reines I, versetzt im 1. Kolben mit 20 ml, im 2. Kolben mit 30 ml Butylacetat-Isooctangemisch (s. o.) und schüttelt bei 15° C 2—3 Std lang auf einer Schüttelmaschine. Die klaren überstehenden Flüssigkeiten läßt man auf Zimmertemperatur erwärmen und mißt dann die Refraktionsdifferenz im Differential-Refraktometer. Die Eichkurve wird aus künstlichen Gemischen von reinem I mit 4,0—20,0% eines Gemisches aus gleichen Teilen 6-Chlor-2-methyl- und 4,6-Dichlor-2-methyl-phenoxyessigsäure gewonnen. Man liest aus der Eichkurve die Menge I ab und berechnet mit Hilfe der obigen Bestimmung von II den Prozentgehalt. Die Resultate sind auf etwa ± 0,8% genau. G. Kainz

O,O-Dimethyl-2,2,2-trichlor-1-hydroxyäthyl-phosphonat (Dipterex), ein noch gegen DDT-resistente Fliegen wirksames Insecticid, ist nach einem von J. Kováč[3] angegebenen Verfahren polarographisch bestimmbar. Das Muster prüft man vorerst auf Chloralgehalt (Isonitrilprobe), da dieser das Ergebnis verfälschen würde. Man löst etwa 0,05 g Dipterex in 96 vol%igem Äthanol und füllt zu 50 ml auf. In die Polarographierzelle pipettiert man 2 ml dieser Lösung und fügt 5 ml

[1] Analyst **81**, 323—329 (1956). Imp. Chem. Industries Ltd., Widnes, Lancs. (Engl.).

[2] Hill, R., u. A. G. Jones: Analyst **80**, 339, 346 (1955); vgl. diese Z. **152**, 393 (1956).

[3] Chem. Zvesti **10**, 222—226 (1956) [Slowakisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Forsch.-Inst. agrochem. Technol. Bratislava-Predmestie (ČSR).

Phosphatpuffer (p_H 6,5) mit 0,01% Gelatine hinzu. Man erhält eine Stufe mit $E^1/_2 = -1{,}08$ V (gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode) ($m = 2{,}4$ mg/sec, $t = 1{,}5$ sec). In gleicher Weise verfährt man mit Dipterexlösungen bekannten Gehalts zur Gewinnung der Eichkurve. Der Grenzstrom zeigt lineare Abhängigkeit von der Dipterexmenge. In alkalischem Medium spaltet die Verbindung Chlorwasserstoff ab, wobei das polarographisch inaktive *Dimethyl-2,2-di-chlorvinylphosphat* entsteht. Die neue Bestimmungsmethode ist einfacher und rascher auszuführen als das colorimetrische Verfahren. H. Freytag

Zur Analyse direkter und saurer Azofarbstoffe schlagen B. M. Krasovitski, B. I. Ostrovskaja und D. G. Perejaslova[1] eine Abänderung der Methode von B. M. Bogoslovskij[2] vor, bei welcher der Farbstoff mit Benzidinchlorhydrat gefällt und der Überschuß an Benzidinsalz mit Lauge zurücktitriert wird. Die Verff. ziehen die potentiometrische Rücktitration mit Nitritlösung vor. — *Ausführung.* Die Einwaage (0,05—0,1 g) wird in 15—30 ml destilliertem Wasser bei 50° C gelöst und mit einem doppelten Überschuß an 0,1 n Lösung von salzsaurem Benzidin gefällt; das Benzidinsalz des Farbstoffes wird abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen. Von den vereinigten, auf 100 ml aufgefüllten Filtraten wird ein aliquoter Teil mit 0,01 n Nitritlösung potentiometrisch zurücktitriert (mit Mikro- oder Makrobürette). Der Titer der Nitritlösung wird mit Sulfanilsäure, jener der Benzidinlösung mit $NaNO_2$ potentiometrisch gestellt. Die potentiometrische Titration ist zweckmäßig, weil die Lösung gefärbt ist. Es gehen aber nicht mehr als 1% der Einwaage des Farbstoffes in Lösung, der Bestimmungsfehler ist also unerheblich. Bei größeren Einwaagen ($> 0{,}1$ g) empfiehlt es sich, mit einem 4—5fachen Benzidinüberschuß zu fällen. — Das Verfahren eignet sich für alle Farbstoffe mit Sulfogruppen, die unlösliche Benzidinsalze bilden. Es sind über 30 Farbstoffe auf die angegebene Art analysiert worden.

A. v. Wilpert

Nachweis von Thioglykolsäure und Thiomilchsäure. Nach O. Högl und D. Hellhammer[3] kann der Nachweis in Kaltdauerwellpräparaten papierelektrophoretisch oder papierchromatographisch geführt werden. — *Elektrophorese.* Die Papierstreifen (Whatman Nr. 1, 28×4 cm) werden 5,5 und 7,5 cm vom Streifenende mit Querlinien versehen. Die erste dient als Markierung für das Auflegen des Streifens auf den Tragrahmen der Kammer (Elphor-H, nach W. Grassmann und K. Hannig, Fa. Bender & Hobein, München). Die zweite Querlinie ist Startlinie. Die Prüflösung bringt man mit einer 0,005 ml-Mikropipette auf und trocknet mit dem Föhn. Den Streifen tränkt man mit der Pufferlösung (Veronalpuffer nach L. Michaelis, p_H 8,6), entfernt einen Überschuß mit Fließpapier und spannt die Streifen so ein, daß ihre Enden gleich tief in die Pufferlösung tauchen. Dann legt man eine Spannung von 140 V und 4 mA an und läßt 60 min laufen. Nach Abschaltung des Stroms trocknet man die Streifen in waagrechter Lage bei 80° C im Trockenschrank. Man besprüht mit 10%iger wäßriger Ammoniummolybdatlösung und trocknet erneut. Die so behandelten Streifen hängt man in einen Glaszylinder mit Chlorwasserstoffatmosphäre. Die nahezu unsichtbaren oder gelblichen Flecken werden dadurch dunkelgrün bzw. blau (Molybdänblaubildung). Auf diese Weise ist Thioglycerin in einer Konzentration von etwa 1% neben 6 bis 7% Thioglykolsäuremengen nachweisbar. Das erstere hat eine kurze Laufstrecke, die Säure wandert sehr rasch. Abnahme der Flecken oder deren Verschwinden ist auf Oxy-

[1] Ž. anal. Chim. **11**, 216—218 (1956) [Russisch]. Gorkij-Univ., Charkow.

[2] Textil-Ind. **4**, 31 (1953) [Russisch].

[3] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **47**, 52—65 (1956). Eidgenöss. Gesundh.-Amt, Bern (Schweiz).

dation (Entstehung der Disulfide) zurückzuführen. — *Chromatographie.* Zur Entwicklung wurde ein Gemisch von Butanol-Äthanol-Wasser 4,1:1,1:1,9 benutzt. Die Laufzeit auf Whatman Nr. 1-Papier bei aufsteigendem Lösungsmittelsystem betrug 2—4 Std. Diese Methode ist nicht so befriedigend wie die elektrophoretische höchstwahrscheinlich wegen noch ungeeigneten Lösungsmittelgemisches. Aus einem Milieu von p_H 1,7 betrugen die R_f-Werte von Thioglykolsäure 0,833, von Thioglycerin 0,757. Im alkalischen Milieu (p_H 9) ergaben sich für das Thioglykolat-Ion und Thioglycerin, bezogen auf den Hauptfleck, die R_f-Werte von 0,269 und 0,705. Bei den hohen p_H-Werten sind aber die Schwanzbildung und das Verschwinden des Thioglykolatflecks sehr hinderlich. Die Flecke werden auch mit Ammoniummolybdat sichtbar gemacht.

P. Desbaumes und J. Deshusses[1] verwenden folgende *papierchromatographische Arbeitsweise* zur Identifizierung von Thioglykolsäure und Thiomilchsäure in kosmetischen Präparaten: Man versetzt 5 g des Präparats, z. B. einer Enthaarungscreme, im Reagensglas mit 5 ml einer gesättigten Ammoniumoxalatlösung und 2 ml Ammoniak (D. 0,909), erwärmt zur Homogenisierung auf dem Wasserbad und versetzt nach dem Auskühlen mit 20 ml Äthanol. Nach dem Vermischen zentrifugiert man, kocht die wäßrig-alkoholische Lösung auf und trennt von den Öltropfen mittels Faltenfilter ab. Aus der Lösung vertreibt man den Alkohol auf dem Wasserbad, verdünnt den nicht trocknen Rückstand mit etwas Wasser, filtriert, prüft, ob die Lösung alkalisch reagiert, und extrahiert die Fettstoffe 2mal mit 15 ml peroxydfreiem Äther. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure zieht man die Thioglykolsäure mit 15 ml peroxydfreiem Äther aus, wäscht den ätherischen Auszug mit 5 ml Wasser und versetzt ihn mit 0,4 ml Ammoniak, worauf Ammoniumthioglykolat ausfällt. Nach Zusatz von 4 ml Wasser trennt man die wäßrige Phase ab und verwendet sie zur Chromatographie. Sie wird aufsteigend auf Whatman Nr. 1-Papier (25×30 cm) in Zylinderform in üblicher Weise ausgeführt. Lösungsmittel ist das Gemisch: Äthanol/Ammoniak (D. 0,909)/Wasser (160:10:30). Die Laufzeit beträgt 14 Std, der Laufweg ist 26 cm. Nach dem Trocknen des Chromatogramms mit einem Föhn besprüht man mit einem Gemisch von 50 ml 0,1 n Silbernitratlösung und 50 ml 10%igem Ammoniak. Man trocknet, besprüht mit 10%iger Natriumchloridlösung und setzt das so behandelte und getrocknete Chromatogramm dem Tageslicht aus. Die Flecken erscheinen violett auf malvenfarbenem Grund. Ab 50 μg ist die Mitte der Flecken gelblich gefärbt. Noch 5 μg Thioglykol- oder Thiomilchsäure liefern sichtbare Tüpfel. (R_f = 0,28 bzw. 0,42 $\pm$ 0,02.)

H. Freytag

4. Analyse von biologischem Material

Ein Vergleich der manometrischen Methoden zur Bestimmung von Hydrogenase mit der Deuteriumaustauschmethode wird von T. Kameyama, Y. Kondo und N. Tamiya[2] durchgeführt. Die Geschwindigkeit der H_2-Erzeugung bei der Methylviologenmethode ist linear bis zum Verbrauch des gesamten Dithionits und bei Erzeugung von < 2000 μl/Std der Enzymkonzentration proportional im Gegensatz zur Methylenblaumethode, bei der die Geschwindigkeit der H_2-Abgabe nicht der Enzymkonzentration proportional ist. Das Verhältnis der Austauschgeschwindigkeit bei der Deuteriumaustauschmethode (berechnet nach Farkas und Fischer) zur Geschwindigkeitskonstanten bei der Methylviologenmethode zeigt einen konstanten Wert von 16 bei verschiedenen Enzymproben. — *Methylviologenmethode.*

[1] Pharmac. Acta Helvetiae **31**, 257—260 (1956). Lab. cantonal, Genf (Schweiz).
[2] Biochemic. J. **63**, 7 P (1956). Univ. Tokyo und Univ. Oxford.

Nach 10 min Gleichgewichtseinstellung bei 30° C im WARBURG-Gefäß werden 6 mg Na-Dithionit mit der Enzymbereitung (0,25 m an Phosphat, p_H 7, und 0,0033 m an Methylviologen) vermischt, und die H_2-Produktion wird manometrisch verfolgt. *Die Deuteriumaustauschmethode* wird bei Anwesenheit von Na-Dithionit in einer besonderen Flasche durchgeführt und die HD-Konzentration in der Gasphase in einem Massenspektrometer bestimmt. H. PLUSKAL

Zur Durchführung des Phosphatasetestes mit Natrium-p-nitrophenylphosphat wird von E. SIEGENTHALER[1] eine einfache Reinigungsmethode des Reagenses beschrieben. Natrium-p-nitrophenylphosphat wird unter der Einwirkung von Phosphatase bekanntlich u. a. in Phosphorsäure und p-Nitrophenol gespalten, das im Bereich des p_H-Wertes der Phosphatasereaktion (p_H 10,0) intensiv gelb gefärbt ist. Das Auftreten einer Gelbfärbung zeigt demnach die Gegenwart von Phosphatase bzw. einen ungenügenden Pasteurisationseffekt an. Natrium-p-nitrophenylphosphat ist jedoch relativ unstabil und setzt nach kürzerer oder längerer Lagerung p-Nitrophenol frei. Ist dies der Fall, ist also die Lösung von 0,25 g Natrium-p-nitrophenylphosphat (p. a.) in etwa 50 ml Pufferlösung (nach ASCHAFFENBURG und MULLEN oder ANDERSEN und VESTESEN) gelb gefärbt, so filtriert man sie durch eine etwa 2 cm hohe Schicht Aktivkohle in einem Filterrohr nach ALLIHN (Filter G 4) unter Anwendung von Vakuum. Das klare und farblose Filtrat kann dann mit der Pufferlösung auf 1 l verdünnt werden. Der so erhaltene Substratpuffer bleibt bis zu 14 Tagen verwendbar, wenn er in brauner Flasche kühl aufbewahrt wird.
K. MACHNER

Zur direkten und kontinuierlichen spektrophotometrischen Bestimmung von β-Glucosidase verwendet B. H. J. HOFSTEE[2] nach B. HELFERICH und H. LUTZMANN[3] dargestelltes Salicylsäure-β-glucosid (Fp 141—143° C). Durch Anrühren von 5 g süßen Mandeln mit wenig Wasser, Auffüllen mit Wasser auf 100 ml, Filtrieren mit Celite wurde ein klarer, 5%iger Extrakt als β-Glucosidase-Präparat A gewonnen. Ein 30fach wirksames Präparat B wurde aus einem unfiltrierten, 10%igen wäßrigen Mandelextrakt durch Abfiltrieren des beim Ansäuern mit Salzsäure bis p_H 4—5 entstandenen Niederschlages mit Celite und Abstumpfen der Säure im klaren Filtrat bis p_H 5 dargestellt. B hydrolysiert $3{,}3 \cdot 10^{-3}$ Mol bei p_H 4/mg Mandel/Std bei 29° C.— 1 μmol Salicylsäure-β-glucosid/3 ml bei p_H 4,0 ergibt mit 1 ml Enzympräparat B (entsprechend 2 mg nichtdialysierbarer Substanz) über Nacht bei Raumtemperatur bei 235 bis 325 mμ eine Absorptionskurve, die innerhalb von 5% derjenigen der äquivalenten Menge von Salicylsäure entspricht. Zur Aktivitätsbestimmung wird die Extinktionszunahme bei 310 mμ bestimmt. Die Geschwindigkeit wird in Mikromol des in 15 min bei 29° C in 3 ml Reaktionsgemisch hydrolysierten Substrates ausgedrückt. Innerhalb des Bereiches von p_H 3,5 bis 4,5 wirkt das Substrat bei niedrigen Konzentrationen (0,001 mol) puffernd. Das p_H-Optimum steigt mit zunehmender Substratkonzentration. β-Glucosidase ist spezifisch für β-Glucoside. Glucose, β-Glucoside, Cellobiose und Salicin hemmen, während Saccharose und Lactose die Bestimmung nicht beeinflussen. H. CARLS

Die Glutaminsäure-Oxalessigsäure- und die Glutaminsäure-Brenztraubensäure-Transaminase im Plasma bestimmen K. S. HENLEY und H. M. POLLARD[4] durch

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. **47**, 1—3 (1956). Verbandsmolkerei Bern.

[2] Arch. Biochem. Biophysics **59**, 398—404 (1955). Medical Res. Foundation, Palo Alto, Calif. (USA).

[3] Liebigs Ann. Chem. **537**, 11 (1938).

[4] J. Lab. clin. Med. **46**, 785—789 (1955). Univ. of Michigan Medic. School, Michigan (USA).

Messung der Abnahme der optischen Dichte bei 340 mμ, die infolge der Oxydation von reduziertem Diphosphopyridinnucleotid (DPNH) bei der Umwandlung von Brenztraubensäure in Milchsäure in Gegenwart von Milchsäuredehydrogenase eintritt. Oxalessigsäure wird durch Erwärmen auf 100° C vorher in Brenztraubensäure übergeführt. Zur Bestimmung werden 0,4 ml 0,1 m α-Ketoglutarsäure (in $m/_{15}$ Phosphatpuffer, mit KOH auf p_H 7,4 eingestellt) mit 1 ml L-Asparaginsäure (1,33 g mit 0,86 g K_2HPO_4 in dest. Wasser gelöst, mit KOH auf p_H 7,4 eingestellt, auf 50 ml dest. Wasser) 5 min auf 37° C gebracht. 10 min nach Zugabe von 1 ml zu untersuchendem Plasma wird die Transaminase 20 min im siedenden Wasserbad inaktiviert. Die abzentrifugierte überstehende Flüssigkeit wird bis zur Bestimmung eingefroren. 1 ml Überstehendes + 1,8 ml $m/_{15}$ Phosphatpuffer p_H 7,4 + 0,1 ml DPNH (5 μ mol/ml) werden in eine 3 ml-Küvette (bleifrei) gegeben, nach Zugabe von 0,1 ml Milchsäuredehydrogenase (mindestens 4 Std bei 0° C aufbewahrte frische Lösung in 0,225%iger NaCl-Lösung) oder entsprechender Verdünnung wird die Extinktionsänderung im Beckman DU-Spektrophotometer (340 mμ) bei Raumtemperatur beobachtet. Unter Zugrundelegung eines Molgewichtes von 665 für DPNH ergibt sich für die Zahl Mole DPNH je Milliliter Plasma je Stunde: $\frac{\Delta T - \Delta C}{2{,}05} \cdot 2{,}4 \cdot \frac{60}{10}$, wobei $\Delta T - \Delta C$ die Extinktionsänderung bedeutet. 1 μmol DPNH ist äquivalent 1 μmol Brenztraubensäure bzw. 1 μmol Oxalessigsäure. Als Transaminase-Aktivität wurden gefunden: 7,02 ($\Delta T - \Delta C$) μmol Oxalessigsäure je Milliliter Plasma je Stunde bzw. 1,17 ($\Delta C - \Delta T$) μmol Brenztraubensäure je Milliliter Plasma/Std mit einem durchschnittlichen Fehler von 4,9% bei 16 Bestimmungen. Bei 43 Bestimmungen wurden für Glutaminsäure-Oxalessigsäure-Transaminase Normalwerte von 1,34 $\pm$ 0,12 μmol Oxalessigsäure je Milliliter je Stunde gefunden. Der durchschnittliche Pyruvat-Gehalt im normalen Plasma betrug 0,120 $\pm$ 0,044 μmol je Milliliter. — Glutaminsäure-Brenztraubensäure-Transaminase kann mit überschüssiger Milchsäuredehydrogenase ohne Inaktivierung direkt bestimmt werden. Asparagin wird durch Alanin (0,89 g D-L-Alanin + 0,43 g K_2HPO_4 gelöst, mit Salzsäure auf p_H 7,4 eingestellt, Wasser auf 50 ml) ersetzt. Zur Bestimmung werden 1 ml Plasma + 1 ml Phosphatpuffer- + 0,5 ml Alaninlösung + 0,2 ml Milchsäuredehydrogenase + 0,1 ml DPNH beobachtet. Wenn keine Extinktionsänderung mehr eintritt, werden 0,2 ml α-Ketoglutarsäurelösung zugegeben, dann wird die Extinktionsänderung 10 min in Abständen von 30 sec gemessen; sie wird nach 1 min linear. Berechnung: μmol DPNH je Milliliter Plasma je Stunde (äquivalent μmol Brenztraubensäure) $= D \times \frac{60}{2{,}05} = D \times 29{,}27$ (D = Extinktionsänderung/min). 54 normale Proben lieferten Durchschnittswerte von 0,223 $\pm$ 0,13 μ mol/je ml/Std. H. Carls

Eine Bestimmungsmethode der Polyphenol-Oxydaseaktivität mittels rotierender Platinelektrode gibt L. L. Ingraham[1] an. Die Methode beruht auf der bekannten Tatsache, daß man Sauerstoff in Lösung mit der rotierenden Platinelektrode, die sich in 5 sec einstellt, bestimmen kann. Der Sauerstoffverbrauch des mit Luft gesättigten Ansatzes ist dann ein Maß für die Fermentaktivität. Verf. entwickelt für diesen Spezialzweck eine Meßzelle, die in Schnittzeichnung wiedergegeben ist. Ebenso sind genaue Einzelheiten sowohl apparativer wie experimenteller Art angegeben. E. Müller, Würzburg

[1] Analyt. Chemistry 28, 1177—1179 (1956). Dptm. Agricult., Albany Calif.